



Universidad Nacional de Córdoba
Facultad de Ciencias Químicas

**Óptica en la nanoescala: Diseño de
nanoestructuras plasmónicas con
aplicación a la detección espectroscópica
ultrasensible de moléculas**

Tesis doctoral
Luis Alberto Pérez

Córdoba, 2015

BIBLIOTECA DE CIENCIAS QUIMICAS

Signatera R-T

Topográfica 620.5

..... P

Nº. Inventario 13834

Agente

Devoción Autor

Precio.....

Expediente

Orden Provisión

Licitación

F renglón.....

Fecha de Ingreso. 27/09/20

JML		
-----	--	--



Universidad
Nacional
de Córdoba



FCQ
Facultad de
Ciencias Químicas



El Presente trabajo de tesis doctoral fue realizado en el Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Química de la Universidad Nacional de Córdoba bajo la dirección del Prof. Dr. Eduardo Andrés Coronado y la co-dirección de la Dra. Gabriela Ines Lacconi. Se presenta a consideración de dicha facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Comisión de tesis:

Prof. Dr. Eduardo A. Coronado

Director de tesis

Prof. Dra. Gabriela I. Lacconi

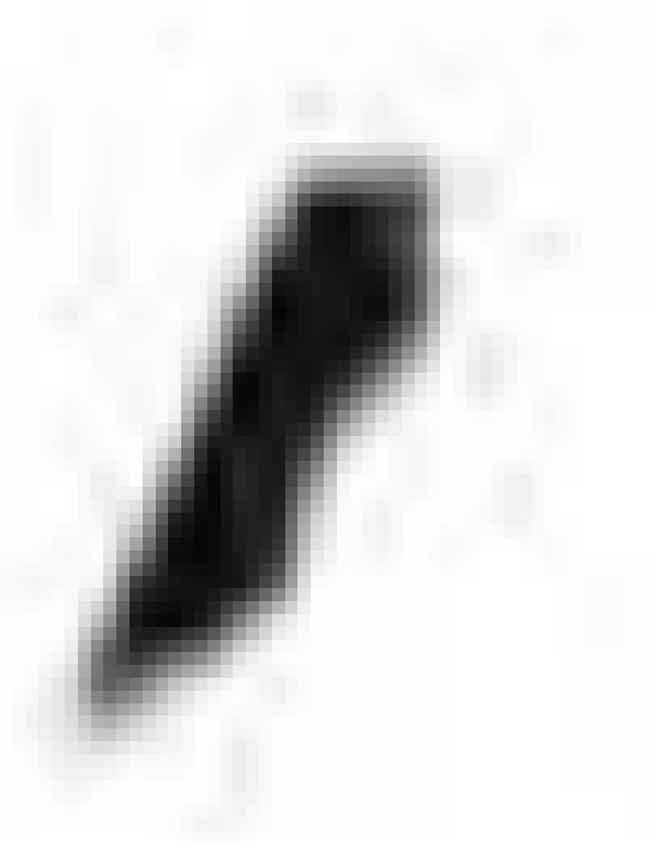
Co-directora de tesis

Prof. Dra. M. Laura Fanani

Prof. Dr. Marcelo M. Mariscal

Prof. Dra. Andrea V. Bragas

Evaluador externo



El presente trabajo de Tesis abarca el diseño, fabricación y estudio de propiedades ópticas de sistemas nanodimensionados con potenciales aplicaciones a la detección molecular.

Se estudiaron sistemas conformados por nanoestructuras metálicas y semiconductoras con distinta dimensionalidad (0D, 1D, 2D y 3D), tanto en solución como formando plataformas. Las propiedades ópticas de estos sistemas están dominadas por características intrínsecas (material que las compone) y extrínsecas (forma, medio ambiente químico, acoplamiento con otras nanoestructuras, etc.)

Las nanoestructuras formadas (nanopartículas, partículas núcleo-coraza, agregados de nanopartículas y nanoestructuras soportadas) fueron caracterizadas utilizando técnicas espectroscópicas y microscópicas, algunas de estas en el estado del arte y los resultados ópticos fueron correlacionados mediante la implementación de cálculos electrodinámicos rigurosos, por métodos numéricos y/o analíticos.

En particular, se analiza en profundidad los incrementos Raman/SERS producidos por las nanoestructuras y como modificar sus características mediante una estrategia de diseño teórico-experimental en función de optimizar y potenciar sus capacidad de detección molecular.

Los resultados presentados en este trabajo de Tesis Doctoral contribuyen a la comprensión de las propiedades ópticas de nanoestructuras plasmónicas y a su aplicación para la detección ultrasensible de moléculas.

Abstract

This Ph.D. thesis is aimed to study the design, fabrication and study of the optical properties of nanosized structures with potential applications to molecular detection.

Metal and semiconductor nanostructures with different dimensionality (0D, 1D, 2D and 3D), both in solution and in platforms, have been studied. The optical properties of the obtained structures are dominated by intrinsic (material that composes) and extrinsic features (shape, chemical environment, coupling with other nanostructures, etc.)

The obtained nanostructures (nanoparticles, core-shell particles, nanoparticle aggregates and supported nanostructures) were characterized using several spectroscopic and microscopic techniques, some of these in the state of the art and the optical response was correlated by rigorous electrodynamic calculations, using analytical and numerical methods.

Special attention is given to the Raman/SERS enhancements produced by the nanostructures and a rational design based on optimizing and improving their ability for ultrasensitive molecular detection.

The results presented in the present work contributes to a better understanding of optical properties of plasmonic nanostructures in order to reach the ultrasensitive detection of molecules.

Agradecimientos

Al Prof. Dr. Eduardo Andrés Coronado, por permitirme realizar el trabajo de tesis en su grupo y con gran dedicación, empeño y generosidad contagiarme el interés por el fascinante mundo de la plasmónica en particular pero de la ciencia en general. Por su apoyo, tolerancia y la libertad de acción en lo que a investigación se refiere. Gracias Dr.

A la Dra. Gabriela Lacconi porque desde febrero de 2006 y hasta la actualidad ha estado presente en los momentos cuando he necesitado consejos o palabras de aliento. Más allá de ser la primera persona que confió en mí para empezar a transitar en el mundo de la investigación. Gracias Dra.

A CONICET, MINCYT y SECYT por las becas y subsidios recibidos.

A los miembros de la comisión de tesis: Prof. Dra. M. Laura Fanani y el Prof. Dr. Marcelo M. Mariscal, por su seguimiento, sus contribuciones y su inmensa predisposición. A la Prof. Dra. Andrea V. Bragas, por aceptar y evaluar la tesis.

A los compañeros de oficina: Chino, Edu Perassi, Fraire, Nico, Pablito. Por generar un ambiente de trabajo relajado y por los diversos congresos y viajes compartidos.

A Joaquín Klug, Cecilia Vazquez, Matías Berdakin y Oscar Douglas por innumerables cosas pero para resumirlo por ser buenas personas.

A todo el grupo del Dr. Manuel Pérez, particularmente a Oscar, Micaela.

Al Dr. Alejandro Goñi, su hospitalidad, consejos y por permitirme realizar parte de la tesis en su laboratorio.

A los compañeros de las oficinas cercanas: Berdakin, Fede, Capello, Juan Pablo, etc.

A el humilde equipo de futbol de fisicoquímica: Taqui, Fede Soria y hnos., Pomiro, Lener, Mati Berasategui, etc. Ve! ni en los nombres juntamos 7.

A los compañeros auxiliares del consejo departamental Dr. Juan de Paoli y Dr. Fernando Cometto, no se consiguió todo, pero algunas cuestiones importantes pudieron materializarse.

Considerando que durante la semana uno pasa más tiempo en el trabajo que en la casa, agradezco al personal de la Facultad de Ciencias Químicas, del INFIQC y en particular del Dpto. de Fisicoquímica, por el buen ambiente de trabajo.

A Paula Uberman, Carolina García, Facu García, Claudia Nome, etc. porque gracias a su colaboración mi formación doctoral se ha visto enriquecida.

A los alumnos del ciclo de nivelación y de las diferentes asignaturas, por permitirme aprender junto a ellos a ser docente.

A mi mamá y mi papá porque desde siempre nos han inculcado el valor del estudio y con mucho sacrificio han confiado en mis hermanas y en mí, y nos han apoyado incondicionalmente en todo lo que hemos emprendido en la vida.

A mis hermanas y mi madrina por estar presentes en todo momento y por consejos recibidos.

Finalmente y por ser lo último **es lo más importante**: a mis familias. Y digo mis familias porque una es la que me ha formado como persona mediante la educación tanto de mis padres, hermanas, tíos, primos, etc. Y a partir de esa base, poder hoy en día emprender una nueva historia con Andrea y mi pequeño chiquitín.

Amifamilia

ÍNDICE

Resumen	i
Abstract	ii
Agradecimientos	iii
1 Introducción y objetivos	1
1.1 Nanociencia y plasmónica	3
1.2 Estructura de la tesis	7
1.3 Objetivos	9
1.4 Referencias	10
2 Técnicas experimentales y metodologías computacionales	13
2.1 Introducción.	15
2.2 Técnicas espectroscópicas.	15
2.3 Técnicas microscópicas.	23
2.4 Teoría y metodologías computacionales.	31
2.5 Referencias.	48
<i>Parte I Nanopartículas y nanoestructuras núcleo-coraza.</i>	
3 Síntesis de Nanopartículas esféricas, anisotrópicas y de formas variadas	53
3.1 Antecedentes: Método de Turkevich y método de sembrado	55
3.2 Nanopartículas esféricas (Método de Turkevich)	57
3.3 Propiedades ópticas de las nanovarillas	59
3.4 Efecto de nanorugosidades en las propiedades ópticas en nanopartículas de sección esférica.	60
3.5 Nanopartículas anisotrópicas	65
3.5.1 Rol del tiempo de envejecimiento de las semillas en la morfología final de las nanopartículas.	69
3.6 Conclusiones	81
3.7 Referencias	82

4	Propiedades ópticas de nanoestructuras núcleo-coraza (Au@Ag)	85
4.1	Antecedentes: nanopartículas núcleo coraza y tomografía electrónica.	87
4.2	Formación de la coraza metálica.	89
4.3	Caracterización tomográfica 3D de nanoestructuras núcleo-coraza (Au@Ag).	90
4.4	Propiedades plasmónicas de nanoestructuras núcleo-coraza (Au@Ag).	95
4.4.1	Propiedades ópticas de campo lejano.	96
4.4.2	Propiedades ópticas de campo cercano.	96
4.5	Conclusiones.	101
4.6	Referencias.	103
5	Propiedades ópticas de nanoestructuras núcleo-coraza (nanovarillas@SiO₂)	107
5.1	Antecedentes.	109
5.2	Síntesis de nanoestructuras núcleo-coraza anisotrópicas (Au@SiO ₂).	112
5.2.1	Formación de la coraza de SiO ₂ .	112
5.2.2	Morfología de las nanoestructuras.	114
5.3	Propiedades ópticas de las nanoestructuras (Au@SiO ₂).	116
5.3.1	Análisis de la región espectral para $\lambda < 475$ nm.	117
5.3.2	Cambios de las resonancias plasmónicas longitudinales de las nanovarillas Au@SiO ₂ .	120
5.4	Determinación del grado de porosidad de la coraza de SiO ₂ .	123
5.5	Evolución espectral de las nanovarillas Au@SiO ₂ : otra evidencia de la naturaleza porosa de la coraza de sílica.	125
5.6	Aplicaciones: sensor de índice de refracción y sensor químico.	127
5.7	Cálculos electrodinámicos del incremento SERS	129
5.8	Conclusiones.	130
5.9	Referencias.	131

Parte II Agregados de nanopartículas (nanoagregados)

6	Formación y propiedades ópticas de nanoagregados	135
----------	---	------------

6.1	Conceptos generales	137
6.2	Acoplamiento plasmónico (nanopartícula/nanopartícula).	139
6.3	Agregados lineales (1D)	143
6.4	Agregados 2D	153
6.5	Agregados 3D	169
6.6	Resumen	181
6.7	Referencias	182

Parte III Nanoestructuras soportadas (Sustratos SERS y Semiconductores)

7 Cinética de anclaje de nanopartículas para la formación de plataformas nanoestructuradas. **187**

7.1	Introducción.	189
7.2	Protocolo para la obtención de las plataformas nanoestructuradas.	190
7.3	Cinética del proceso de anclaje de las nanopartículas.	192
7.4	Caracterización de las superficies mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).	198
7.5	Caracterización de las capas de APS mediante espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS).	201
7.6	Detección de moléculas sonda mediante las plataformas plasmónicas.	206
7.7	Conclusiones.	207
7.8	Referencias.	208

8 Propiedades ópticas de nanoalambres de ZnO: mediciones SNOM y cálculo electrodinámico **211**

8.1	Antecedentes: Microscopía Óptica de Campo Cercano y Resonadores dieléctricos	213
8.2	Mediciones experimentales SNOM del campo cercano de nanoalambres de óxido de zinc	215
8.3	Reconstrucción de la punta de prueba utilizando información topográfica	217
8.4	Modelado electrodinámico (DDA): imágenes SNOM simuladas, asignación de modos de cavidad	218

8.4.1	Efecto del tamaño del alambre	219
8.4.2	Efecto de la longitud de onda de iluminación	221
8.5	Conclusiones	223
8.6	Referencias	223
9	Conclusiones generales	227
9.1	Conclusiones generales	229
9.2	Perspectivas	232
9.3	Trabajos publicados y manuscritos en preparación	232

1.1 *Nanociencia y plasmónica*

1.2 *Estructura de la tesis*

1.3 *Objetivos*

1.4 *Referencias*

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1.1 Nanociencia y plasmónica

La investigación en nanociencia ha sido desde hace algunas décadas, el centro de atención de gran parte de la comunidad científica, basta con mencionar la creación de diversas publicaciones específicas con reconocido prestigio a nivel internacional, la fuerte inversión por parte de los gobiernos, empresas, organizaciones, etc. en subsidios dirigidos a la investigación de los materiales en la escala nanométrica.¹⁻⁹

Todo este esfuerzo de investigación es debido a que la nanociencia ha "ganado terreno" que hoy en día excede a los ámbitos académicos, y su desarrollo ha contribuido a que varios productos de consumo cotidiano que tenemos en nuestros hogares, tengan algún nanocomponente. Por ejemplo, actualmente la forma más común de almacenar información ha dejado de ser la impresión o escritura en papel, la cual ha sido reemplazada por instrumentos computacionales donde las celdas de almacenamiento son de unos pocos nanómetros. Pero incluso la "revolución" de la nanociencia ha promovido que los materiales nanodimensionados estén presentes en productos poco imaginados. Por ejemplo, la presencia de partículas de grafeno en las raquetas de tenis o la línea de electrodomésticos que la empresa Samsung presentó en el año 2005 con el nombre de "*silver nano health system*", que incluye acondicionadores de aire, heladeras, etc. con componentes de plata en la nanoescala. Uno de estos productos consiste en un lavarropas donde según la información técnica del productor, "*el estado coloidal de los iones Silver Nano elimina los gérmenes y hongos de su ropa por medio de una capa protectora que previene el crecimiento de las bacterias....*".¹⁰ Si bien en este caso, pueden existir imprecisiones conceptuales al mencionar iones plata indistintamente con coloides de plata metálica, este ejemplo constituye uno de los primeros casos donde la palabra *Nano* forma parte del nombre de un producto de primera marca de uso popular. Como se ha mencionado, en la actualidad hay productos o dispositivos de consumo masivo cuyo funcionamiento es basado en la nanociencia. El proceso de obtención de este tipo de productos está sin duda estrechamente relacionado con la investigación básica realizada. Otro aspecto fundamental que contribuye a la continuidad del

desarrollo de estos materiales es el conocimiento en detalle de las propiedades fisicoquímicas de los sistemas en la nanoescala.

La comprensión del comportamiento de la luz en dimensiones nanométricas ha dado lugar a una gran variedad de fenómenos los cuales se han ubicado en el ámbito de la nanooptica, electrodinámica de campo cercano, y lejano, nano-fotónica, plasmónica, entre otros.¹¹⁻¹³ Estas áreas del conocimiento en las que se buscan fenómenos ópticos en la escala nanométrica, constituyen actualmente nuevas áreas de activa investigación científica y tecnológica. Focalizando los estudios en la comprensión de la interacción entre la luz y la materia en una escala de tamaño inferior a la longitud de onda de la luz (en el rango visible, unos pocos cientos de nanómetros).

El comportamiento de la luz en esta escala es diferente a lo que sucede en la óptica convencional. Desde el punto de vista clásico, la luz es una onda electromagnética consistente en campos eléctricos y magnéticos que oscilan rápidamente en el espacio y en el tiempo.¹⁴ La onda más sencilla es la llamada onda plana monocromática, cuya oscilación periódica se caracteriza por una frecuencia ω y un vector de onda k (inversamente proporcional a la longitud de onda), y los vectores de campo eléctrico y magnético perpendiculares a la dirección de propagación. Las ecuaciones matemáticas que gobiernan el campo electromagnético (las *ecuaciones de Maxwell*) son lineales y, por lo tanto, la luz obedece el principio de superposición: el campo eléctrico (o el magnético) resultante de una onda, en un punto del espacio donde se superponen dos o más ondas, es igual a la suma de los campos de las ondas individuales. Por ejemplo, cuando la luz incide sobre un medio, el campo eléctrico induce la oscilación colectiva de los electrones de cada átomo, y este movimiento de carga eléctrica es a su vez fuente de un segundo campo electromagnético. Como resultado de la superposición de los campos producidos por todos los átomos, esta *polarización* del material genera en su interior una onda que se propaga a la velocidad de la luz en dicho medio, otra que cancela exactamente al campo incidente, y una tercera onda irradiada hacia el exterior del material.

La onda plana representa un ejemplo sencillo de una onda *propagante*, que puede alcanzar distancias mucho mayores que la longitud de onda, esto es a lo que llamamos propiamente *campo lejano* o de *radiación*. Las ondas reflejadas y transmitidas mencionadas anteriormente, y el mundo todo de la óptica convencional y de lo que

vemos a nuestro alrededor, se basa en buena medida en la naturaleza ondulatoria propagante de la luz.

Un hecho notable es que las ecuaciones de Maxwell predicen, en regiones próximas a superficies e interfaces, la existencia de otro tipo de solución, diferente a la onda plana. Este nuevo tipo de onda se caracteriza por viajar sobre la superficie sin alejarse de ella, en el sentido de que su amplitud disminuye exponencialmente con la distancia perpendicular a la superficie, lo que revela su naturaleza localizada o no propagante.

La escala espacial de este decaimiento de amplitud depende de la frecuencia y del tipo de material involucrado (metal, dieléctrico, semiconductor), y puede variar desde unas decimas de nanómetros hasta escalas comparables a la longitud de onda. La existencia de estas ondas evanescentes o *campo cercano* constituye un concepto físico fundamental que permite transformar la luz en una forma localizada de energía o viceversa. Esto sugiere, por ejemplo, que si se manipula la materia, se modifica a su vez la magnitud de dicha interacción y, en última instancia, se estaría manipulando la luz confinada.

Por otra parte, la capacidad de fabricar nanoestructuras a conveniencia, así como la capacidad de poder observar esta luz confinada en la escala nanométrica, es hoy en día factible dado el espectacular desarrollo de técnicas microscópicas y métodos de síntesis, tanto químicos como físicos.

Para dar una idea de la variedad de fenómenos que pueden ocurrir, se pueden mencionar tres ejemplos:

- (i) la superación del límite de difracción en microscopía óptica.
- (ii) los plasmones de superficie en metales nanoestructurados
- (iii) la respuesta óptica de NPs.

El primer ejemplo tiene como concepto fundamental, la existencia de ondas evanescentes, que permiten superar el límite de resolución de la microscopía óptica convencional. En forma muy elemental, podemos explicar esto considerando primero un elemento óptico sencillo, tal y como una lente con la que deseamos formar la imagen de un objeto. Sabemos que la imagen de un punto del objeto no es propiamente un punto,

sino que se observa una "mancha diminuta". Esto es así porque la lente sólo colecta inevitablemente ondas planas (provenientes del objeto) con vectores de onda en un intervalo restringido, es decir, la imagen se forma con ondas propagantes que viajan hasta el detector y cuyas direcciones de propagación no apuntan todas al mismo punto exactamente; y por lo tanto, el tamaño de la "manchita" queda determinado por la escala de variación espacial de las ondas y resulta comparable al de la longitud de onda, en vez de ser puntual.

En un microscopio óptico, este fenómeno explica que su resolución espacial este limitada a estructuras espaciales semejantes a la longitud de onda (esto se conoce como *límite de difracción*). Como se comentó antes para formar imágenes con una resolución superior a la impuesta por el mencionado límite, se requiere emplear las ondas evanescentes. Éste es el caso de la *microscopía óptica de campo cercano*. (SNOM, del inglés *Scanning Near Field Optical Microscopy*).^{15,16} Donde se ilumina una punta delgada muy próxima a una superficie y que se mueve a lo largo de ella, de manera que al observar la luz dispersada se puede obtener información de la interacción entre punta y muestra, o sobre la topografía superficial, a escala nanométrica. De este modo se han logrado resoluciones tan finas como de 10 nm con luz visible, y aunque no se compara con la resolución atómica ($\approx 0,1$ nm) de un microscopio electrónico de efecto túnel, el hecho de que la microscopía sea de naturaleza óptica, permite aprovechar las ventajas inherentes de la luz y combinarla con otro tipo de espectroscopias dando lugar a una poderosa técnica de observación submicroscópica

(ii) En una superficie metálica, las cargas libres pueden moverse de manera colectiva y en fase, oscilando en respuesta a la acción de un campo electromagnético¹⁷. La interacción resonante entre la oscilación de las cargas superficiales y el campo de una onda luminosa constituye una onda confinada a dos dimensiones que se propaga a lo largo de la superficie del metal. Debido a la analogía entre la dinámica electrónica en un metal y el movimiento de partículas cargadas en un plasma, estas oscilaciones de densidad de carga reciben el nombre de *oscilaciones de plasma* o simplemente *plasmones*. La naturaleza de esta onda es más complicada pues no es un puro campo óptico, sino que involucra la polarización del medio, en este caso el movimiento de los electrones libres. Para enfatizar este carácter híbrido también se les llama *polaritones*. Las características físicas de los plasmones de superficie (energía, velocidad, longitudes

de propagación y atenuación) dependen fuertemente del tipo de metal involucrado, de la frecuencia y de la geometría. Por su naturaleza, los plasmones son sensibles a las condiciones superficiales y permiten producir una alta concentración de luz en espacios de unos cuantos nanómetros, y es posible guiarlos, localizarlos, manipularlos, sin estar sujetos al límite de difracción. A pesar de que los electrones al moverse disipan energía en forma de calor, la capacidad técnica para fabricar estructuras metálicas pequeñas de todo tipo ha sugerido el uso de los plasmones de superficie para diseñar sensores moleculares, circuitos plasmónicos, técnicas microscópicas con nanoresolución, antenas ópticas, transmisión extraordinaria, entre muchas otras ideas y fenómenos nuevos. Se ha acuñado el término *nanoplasmónica*, o simplemente *plasmónica*, para referirse, en general, al estudio de las propiedades ópticas de metales nanoestructurados. En las nanopartículas metálicas (iii) (especialmente de Ag y Au) también se producen oscilaciones colectivas de los electrones de la banda de conducción del metal al ser iluminados por la radiación electromagnética, las que se denominan resonancias plasmónicas localizadas en partículas. La longitud de onda de excitación de los plasmones como la intensidad de la radiación absorbida o dispersada, es también en este caso es altamente dependiente del tamaño, la forma y el medio ambiente, y da lugar a campos electromagnéticos evanescentes altamente confinados e incrementados en las regiones cercanas a su superficie.¹⁸

Los avances en el conocimiento de la plasmónica han dado lugar al desarrollo de espectroscopías incrementadas por plasmones, como la espectroscopía SERS (del inglés: Surface Enhanced Raman Spectroscopy),^{19,20} TERS (Tip Enhanced Raman Spectroscopy),²¹ MEF (Metal enhanced fluorescence),²² y otras espectroscopías relacionadas. El empleo de estos métodos espectroscópicos han permitido alcanzar una sensibilidad elevada en la detección molecular alcanzando valores para una única molécula.²³

1.2 Estructura de la tesis

En términos generales, el presente trabajo ha sido dividido en tres secciones principales, que incluyen el avance gradual logrado al incrementar la complejidad de las estructuras analizadas. La primera sección, consiste en el estudio de las propiedades

ópticas y espectroscópicas de nanopartículas (NPs) en solución y la modificación superficial de éstas para la obtención de nanoestructuras núcleo-coraza. La segunda sección, involucra nanoestructuras con acoplamiento entre ellas, en particular agregados de NPs de diferente dimensionalidad. Finalmente en la tercera sección, las propiedades fisicoquímicas de los sustratos sólidos o plataformas nanoestructuradas son el principal tema de investigación.

Más específicamente en el **capítulo 3**, se describen los diferentes protocolos de síntesis utilizados durante el trabajo de tesis para la obtención de NPs en solución. Desde los correspondientes a la formación de nanoesferas, continuando con nanovarillas (morfología utilizada en varias oportunidades) y finalmente incorporando el estudio detallado del efecto de las semillas en el método de sembrado para la obtención de NPs anisotrópicas. En cada caso particular, se detallan las propiedades ópticas observadas y se presenta la correspondiente interpretación teórica, incluyendo las esferas en el límite cuasi-electrostático y los diferentes modos existentes en una nanovarilla.

En los **capítulos 4 y 5**, se desarrolla el estudio de nanoestructuras del tipo núcleo-coraza. En el **capítulo 4** las NPs esféricas descritas en el **capítulo 3** son modificadas con una coraza metálica formando estructuras oro-plata (Au@Ag). Los resultados comprenden un riguroso análisis de las propiedades ópticas de campo lejano y cercano obtenido mediante la combinación de metodologías de cálculo electrodinámico, conjuntamente con la reconstrucción morfológica establecida por tomografía electrónica. Por otra parte, en el **capítulo 5**, las nanovarillas (descritas en el **capítulo 3**) son utilizadas como molde para el crecimiento de corazas de dióxido de silicio (SiO_2) bajo diferentes condiciones experimentales. En este caso particular, la determinación del grado de porosidad de las corazas formadas se realiza a través del análisis comparativo de la variación de las propiedades ópticas de las estructuras núcleo-coraza sintetizadas con aquel de las nanovarillas utilizadas.

La segunda sección del trabajo de tesis comprende los nanoagregados de NPs esféricas. En el **capítulo 6**, se describe en forma general el fenómeno del acoplamiento plasmónico en estos sistemas. El análisis incluye los cambios en las propiedades ópticas de campo cercano y lejano que tienen lugar cuando dos nanoestructuras se encuentran a muy poca distancia. Se presenta el estudio de nanoagregados de NPs esféricas,

susceptibles de ser modelados mediante modelos de diferente dimensionalidad. Los protocolos necesarios para su obtención y la modificación de las propiedades ópticas debido al acoplamiento plasmónico, con especial detalle de la región del espacio interpartícula, son los aspectos principalmente desarrollados.

En el **capítulo 7**, se describe un protocolo experimental para la obtención de plataformas plasmónicas (NPs soportadas sobre superficies de Si monocristalino). Las mismas fueron empleadas para estudiar la dependencia de la cinética de anclaje de las NPs con las características estructurales del sustrato base. El estudio comprende el análisis morfológico de la superficie (por AFM), y la composición (por XPS) de la película orgánica de funcionalización, las características de la superficie hidrogenada de silicio y luego de la oxidación por diferentes vías.

Finalmente se realizan estudios mediante microscopía óptica de campo cercano en un sistema modelo de nanoalambres de ZnO de sección hexagonal, soportados sobre sustratos de zafiro (**capítulo 8**). Mediante la correlación de la respuesta óptica experimental con cálculos electrodinámicos se pudo analizar la dependencia con la longitud de onda de excitación con el tamaño de los modos de cavidad excitados.

En términos generales, el trabajo de tesis se ha abordado en forma equitativa tres aspectos importantes: I) La síntesis de las nanoestructuras por diferentes métodos sintéticos. II) El empleo de una gran variedad de técnicas experimentales para su caracterización óptica, estructural, morfológica. III) La correlación de las propiedades observadas mediante cálculos teóricos y modelado.

1.3 Objetivos

El objetivo general del presente trabajo de tesis doctoral es el estudio teórico y experimental de las propiedades ópticas que surgen al cambiar la morfología, forma, tamaño y medio ambiente químico de nanopartículas metálicas sintetizadas por vía química, los cambios que surgen al autoensamblar estas estructuras (agregados 1D, 2D ó 3D) en solución o sobre sustratos sólidos, y los factores que determinan el incremento de las señales espectroscópicas de diferentes moléculas sondas, para los diferentes sistemas.

Objetivos específicos

- 1)- Implementar y desarrollar métodos sintéticos confiables y de alta reproducibilidad para la producción de NPs metálicas de Au, Ag y otros metales, con el control de su estabilidad, tamaño y funcionalización superficial, como así también las que surgen al autoensamblar estas NPs mediante puentes moleculares en dispersiones coloidales.
- 2)- Estudiar en forma experimental y teórica la dependencia de las propiedades ópticas de campo lejano (extinción) con la forma, tamaño y ambiente químico de las NPs, y agregados formados.
- 3)- Establecer los factores determinantes del incremento de las señales espectroscópicas de moléculas activas Raman, inducidos por las propiedades plasmónicas de NPs, o nanoestructuras en el medio de dispersión.
- 4)- Optimizar condiciones de funcionalización y caracterización de superficies de vidrio y silicio cristalino.
- 5)- Caracterización y análisis de las propiedades eléctricas, morfológicas y estructurales de las superficies modificadas con distintas funcionalidades.
- 6)- Estudiar las propiedades ópticas de campo lejano (extinción) y de campo cercano (campos evanescentes) de las NPs soportadas sobre los distintos sustratos.
- 7)- Cuantificar los incrementos de las señales Raman, de moléculas adsorbidas sobre las diferentes nanoestructuras plasmónicas generadas.

1.4 Referencias

1. C. N. R. Rao, K. Biswas. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2009, 2, 435-462.
2. G. M. Whitesides, D. J. Lipomi. *Faraday Discussions*, 2009, 143, 373-384.
3. P. V. Baptista. *Current Cancer Therapy Reviews*, 2009, 5, 80-88.
4. M. D. Mehta. *Bull. Sci. Tech. Soc.*, 2002, 22, 269-273.

5. M. Zäch, C. Hägglund, D. Chakarov, B. Kasemo. *Cur. Op. Sol. State mat. Sci.*, 2006, 10, 132-143.
6. H. Gleiter. *MRS Bulletin*, 2009, 34, 456-464.
7. A. T. Bell. *Science*, 2003, 299, 1688-1691.
8. A. Greenberg. *ACS Nano*, 2009, 3, 762-769.
9. A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. Van Schalkwijk. *Nature Mat.*, 2005, 4, 266-277..
10. <http://www.samsung.com.mx/samsung/micrositio/silvernano/>.
11. S. A: Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
12. S. A. Maier. *Nature Materials*, 2009, 8, 699-700.
13. S. Kawata, Y. Inouye, P. Verma. *Nature Photonics*, 2009, 3, 388-394.
14. C. F. Bohrem, D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* 1983, New York, Wiley - Interscience
15. S. A. Maier, M. L. Brogersma, P. G. Kik, H. A: Atwater. *Phys. Rev. B*, 2002, 65, 193408.
16. H. J. Lezec, A. Degiron, E. Devaux, R. A. Linke, L. Martin-Moreno, F. J. Garcia Vidal, T. W. Ebbesen. *Science*, 2002, 297, 820-822.
17. P. M. Adam, L. Salomon, F. de Fornel, J. P Goudonnet. *Phys. Rev. B*, 1993, 48, 2680-2683.
18. K. L. Kelly, E. A. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 668-677.
19. E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin. *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, Elsevier: Amsterdam, 2009; Vol. 1.
20. E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2012, 63, 65-87

- 21 . M. D. Sonntag, J. M. Klingsporn, L. K. Garibay, J. M. Roberts, J. A. Dieringer, T. Seideman, K. A. Scheidt, L. Jensen, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 478–483.
- 22 . R. Gill, L. Tian, W. R. C. Somerville, E. C. Le Ru, H. Amerongen, V. Subramaniam. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 23090–23107.
23. S. Nie, S. R. Emory. *Science*, 1997, 275, 1102-1106.

Capítulo 2

2.1 *Introducción*

2.2 *Técnicas espectroscópicas*

2.3 *Técnicas microscópicas*

2.4 *Teoría y metodologías
computacionales*

2.5 *Referencias*

Técnicas experimentales y metodologías computacionales

2.1 Introducción

La estrategia general utilizada en el presente trabajo de tesis incluye la síntesis de la nanoestructuras, la medición de las propiedades fisicoquímicas de las estructuras formadas y la correlación de los datos experimentales con los cálculos electrodinámicos. A fin de realizar la investigación propuesta, fue necesario utilizar múltiples técnicas experimentales, tanto espectroscópicas como microscópicas. De esta manera, fue posible seguir y analizar el proceso de formación de las nanoestructuras y los cambios de las propiedades en los productos finales. Las propiedades ópticas de las nanoestructuras sintetizadas y la respuesta espectroscópica de diferentes sondas moleculares en las mismas, fueron modeladas mediante cálculos electrodinámicos utilizando métodos numéricos y analíticos.

2.2 Técnicas espectroscópicas

Espectroscopia UV-visible

La espectroscopía UV-visible es la técnica más utilizada en este estudio, debido a que una de las principales características de las NPs de metales nobles, consiste en sus grandes secciones eficaces de extinción, dispersión y absorción. Además mediante el análisis de los perfiles espectrales es posible estimar cualitativamente la variación en la forma, el tamaño o medio ambiente químico. Modificaciones en la superficie o en el medio de dispersión de las NPs, son directamente traducidas en corrimientos determinados en el espectro de extinción, etc.

Los espectros de extinción de las suspensiones de NPs fueron medidos en el intervalo comprendido entre 200 y 1100 nm, empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1601. El seguimiento de los procesos de agregación y la síntesis de NPs se realizaron mediante la adquisición sucesiva de espectros a intervalos de tiempo regulares.

Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)

En la espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X, XPS (del inglés, X-ray photoelectron spectroscopy) se utiliza un haz de Rayos X emitidos por una fuente de radiación de 1253,6 eV (Mg $K\alpha$) ó 1486,6 eV (Al $K\alpha$). La muestra es irradiada con Rayos X en una cámara de ultra alto vacío y la radiación es absorbida por las especies presentes en las proximidades de la superficie. Cuando los átomos absorben un fotón de Rayos X con energía $h\nu$, un electrón es eyectado desde uno de los niveles electrónicos internos o de mayor energía. Estos fotoelectrones son detectados mediante un analizador de energía electrostática y un amplificador secundario de electrones. El espectro de los fotoelectrones se lleva a cabo mediante un incremento lineal del voltaje de retardo, ubicado a la entrada del analizador de energías. En el espectro de fotoelectrones se obtiene un pico por cada nivel electrónico de los elementos que absorben en la superficie de la muestra. La relación entre la energía de enlace E_E y la energía cinética E_C de los fotoelectrones se muestra en la **ecuación 1.1**

$$E_E = h\nu - E_C - e\Phi_A \quad (1.1)$$

donde $e\Phi_A$ es la función trabajo del analizador de energías del espectrómetro. Este término es compensado normalmente por el software del espectrómetro.

Mediante la calibración del espectrofotómetro se obtiene el análisis elemental cualitativo y cuantitativo de la composición superficial de la muestra en estudio.¹ Los diferentes estados de oxidación de los elementos y los distintos tipos de enlaces químicos producen pequeños corrimientos de energía en las señales de XPS de varios eV. Estos corrimientos químicos (energía de enlace) dan la información sobre la naturaleza química de los elementos en la superficie o dentro de películas superficiales y el valor exacto de la energía de enlace da información respecto a los estados de oxidación y a los distintos enlaces químicos, el área relativa de los picos permite conocer la cantidad de especie presente en la superficie o dentro de la región próxima a la superficie.

La atenuación de la señal XPS debido a la pérdida inelástica de energía y a la absorción de los fotoelectrones restringe la información de XPS a la región cercana a la

superficie, con un espesor de algunos pocos nanómetros. La atenuación de las señales XPS debida al recorrido libre medio de los fotoelectrones λ_x dentro del material permite la determinación de espesores de las capas superficiales (ecuación 1.2).²

Por ejemplo el cálculo del espesor de óxido de silicio de una película sobre una superficie de Si se puede determinar mediante la expresión (1.2):

$$d_{ox} = \lambda_{ox} \ln \left(\frac{A_{ox} n_{Si} \lambda_{Si}}{A_{Si} n_{ox} \lambda_{Ox}} + 1 \right) \quad (1.2)$$

donde d_{ox} es el espesor de la capa de óxido, λ_{ox} es el camino libre medio inelástico de los electrones en la capa de óxido, λ_{Si} es el camino libre medio inelástico de los electrones en el Si, n_{Si} es el número de átomos de Si por unidad de volumen en el Si, n_{ox} es el número de átomos de Si por unidad de volumen en el óxido, A_{ox} es el área del pico de Si 2p correspondiente a Si(IV), A_{Si} es el área del pico de Si 2p correspondiente a Si(0).

Las mediciones de XPS fueron realizadas en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA, en la ciudad de La Plata. Los espectros se tomaron excitando con radiación de 1253,6 eV (Mg K α , no monocromático), voltaje de ánodo 13 kV, y potencia de 300 W. Se utilizó un analizador de energías Hemisférico PHOIBOS 100 MCD, SPECS operando con una energía de paso de 40 eV.

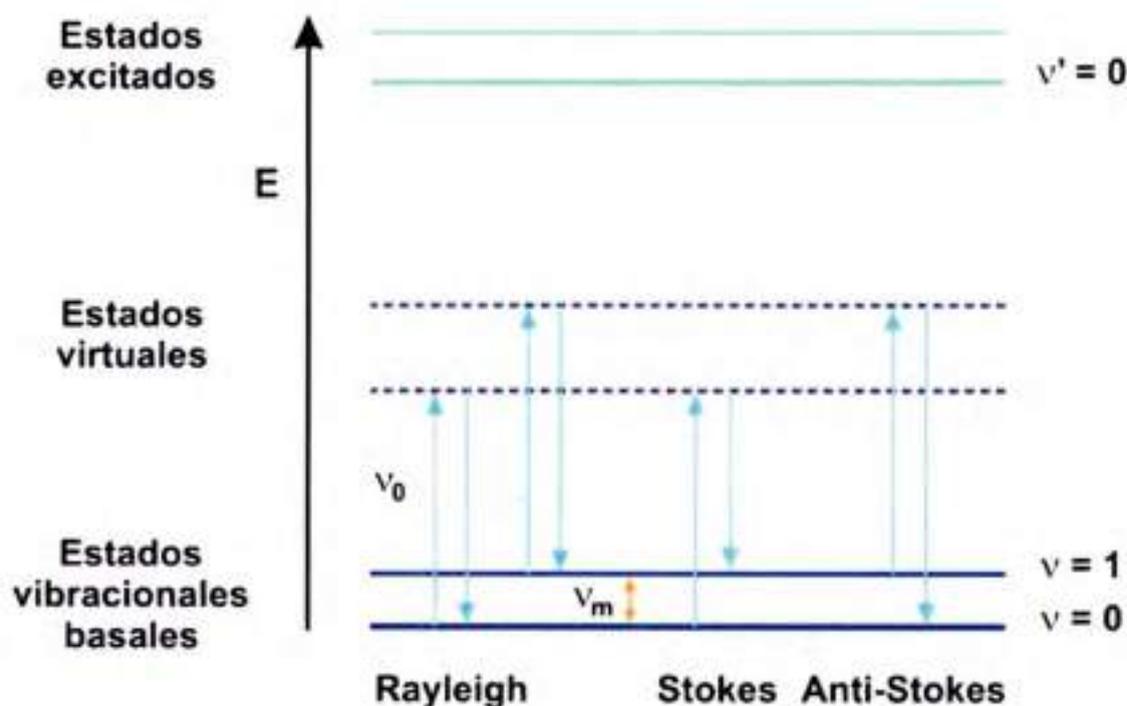
Espectroscopía Raman

El efecto Raman fue descubierto en 1928 por los físicos C. V. Raman y K. S. Krishnan³ dicho efecto se origina a partir de la polarización electrónica de las moléculas debida a la luz UV, visible o infrarrojo cercano.^{4,5}

Cuando una molécula es irradiada por luz monocromática, dos procesos se pueden llevar a cabo: la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman. El primero ocurre cuando un fotón colisiona elásticamente con las moléculas, siendo la radiaciones incidente y dispersada, de la misma frecuencia. El segundo y menos frecuente, ocurre si la frecuencia de la radiación incidente difiere de la dispersada (colisión inelástica).

Si la molécula se encuentra en el estado fundamental y, después de interactuar con la radiación, llega a un estado vibracional virtual excitado inestable (línea punteada

en el esquema 1), la energía del fotón dispersado es menor a la del incidente (Raman Stokes). Si por el contrario, la molécula se encuentra en un estado excitado puede ocurrir que la energía del fotón dispersado sea mayor a la del incidente (Raman anti-Stokes).



Esquema 2.1 . Diagramas de Jablonski simplificados ilustrando los procesos de dispersión Rayleigh y Raman (Stokes y Anti-Stokes) para una irradiación con $h\nu_0$.

La distribución de Boltzmann $N_1/N_0 = g_1/g_0 e^{-\Delta E/kT}$ impone una restricción al número de estados ocupados de manera que, a T ambiente ΔE es mayor que kT , donde k es la constante de Boltzmann, con lo que el n° de moléculas en el estado fundamental $v=0$ es mayor. Por esto la probabilidad de observar el efecto Raman anti-Stokes es mucho menor que la probabilidad de observar el efecto Raman Stokes.

Mecanismo de la dispersión Raman y Rayleigh

El proceso tratado clásicamente comprende la interacción de la luz con los modos vibracionales normales del material. El campo eléctrico de un haz de luz monocromática con frecuencia ν_{exc} que incide sobre una molécula, induce un momento

dipolar en la misma debido a la interacción con la nube electrónica. Dicho campo se puede describir como

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{exc}t) \quad (2.3)$$

donde E_0 es la amplitud máxima del campo eléctrico y t es el tiempo.

En la interacción se genera en la molécula un momento dipolar inducido (μ) que es proporcional a la polarizabilidad (α) del material dado por

$$\mu = \alpha E = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{exc}t) \quad (2.4)$$

El cambio en la polarizabilidad α con respecto al desplazamiento vibracional (coordenadas nucleares) se puede expandir en serie de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}\right) q^2 + \dots \quad (2.5)$$

La distancia internuclear se puede expresar como

$$q = (r - r_{eq}) = r_m \cos(2\pi\nu_v) \quad (2.6)$$

Es decir que el cambio en q varía con la frecuencia de vibración ν_v , r_m es la distancia de separación máxima respecto al equilibrio. Si el desplazamiento con respecto a la posición de equilibrio es pequeño, solo los primeros 2 términos son importantes en la serie de Taylor. Sustituyendo las ecuaciones en la **ecuación 2.5** queda:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 r_m \cos(2\pi\nu_v) + \dots \quad (2.7)$$

Reemplazando luego la **ecuación 2.7** en la **ecuación 2.4** el momento dipolar puede escribirse como:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{exc}t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_v) \cos(2\pi\nu_{exc}t) \quad (2.8)$$

teniendo en cuenta que: $\cos(\alpha)\cos(\beta) = \frac{1}{2}[\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)]$, arribamos finalmente a la siguiente expresión:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{exc}t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) r_m E_0 [\cos(2\pi\nu_{Stokes}t) + \cos(2\pi\nu_{Anti\ Stokes}t)] \quad (2.9)$$

donde el primer término corresponde a la dispersión Rayleigh y el segundo término a la dispersiones Stokes ($\nu_{Stokes} = \nu_{exc} - \nu_s$) y la Anti-Stokes ($\nu_{Anti\ Stokes} = \nu_{exc} + \nu_s$), respectivamente.

Efecto Raman vs. fluorescencia

El efecto Raman es un proceso en el que el fotón incidente no necesita ser absorbido, dicho proceso es casi instantáneo para ambos fotones (incidente y dispersado), los cuales están altamente conectados por el proceso de dispersión.

En la espectroscopía de fluorescencia también intervienen dos fotones y sin embargo es un proceso no instantáneo que dura alrededor de 10^{-5} s, donde el proceso de emisión es completamente independiente de la absorción inicial.

Experimentalmente, en espectroscopía Raman ambos procesos están presentes, lo que conlleva a la dificultad de la adquisición de espectros Raman cuando existe una intensa señal de fondo debido a la fluorescencia.

Sección eficaz de la dispersión Raman

La radiación total Stokes dispersada promediada sobre todas las orientaciones medidas I_{RS} es proporcional al flujo incidente de fotones I_0 :

$$I_{RS} = \sigma_{RS} I_0 \quad (2.10)$$

donde σ_{RS} es la sección eficaz Raman, la cual es proporcional al cuadrado de la derivada de la polarizabilidad para la transición vibracional del nivel n al nivel m ($\alpha'_{nm} = \frac{\partial \alpha}{\partial q}$) y a la cuarta potencia de la frecuencia de dispersión ω_s ,

$$\omega_{RS} = c |\omega_s|^4 (\alpha'_{nm})^2 \quad (2.11)$$

Uno de los efectos más importantes de las estructuras plasmónicas es el incremento en la señal de diferentes espectroscopías. En especial la Espectroscopia Raman incrementada por la Superficie (SERS, del inglés Surface Enhanced Raman Spectroscopy), ha sido una de las temáticas de mayor desarrollo en las últimas décadas. Desde su observación por primera vez por Fleischmann y col. en 1974,⁶ en la detección de una monocapa de piridina adsorbida sobre un electrodo de plata con la superficie rugosa, donde se obtuvo un incremento de 10^2 respecto al espectro Raman Normal en solución⁶⁻¹⁰ y la posterior interpretación teórica del mecanismo de exaltación por Van Duyne. Hasta la actualidad el SERS como técnica en sí, ha evolucionado considerablemente siendo una poderosa herramienta analítica en espectroscopia vibracional. Bajo algunas situaciones experimentales, se pueden obtener factores de incremento de la señal Raman de varios órdenes de magnitud, provenientes de pocas moléculas adsorbidas sobre superficies de NPs metálicas (especialmente plata, cobre y oro), alcanzando factores (10^{15}) que permiten la detección de una única molécula.^{11,12} El incremento de la sección eficaz de la dispersión está directamente relacionado con la curvatura, dimensiones y rugosidad de la superficie del sustrato.

Los dos mecanismos complementarios conceptualmente diferentes, que son convencionalmente considerados para explicar el efecto SERS, son el *Incremento por el Campo Electromagnético* y el *Incremento químico* donde en el primero el incremento es debido a que en las cercanías de nanoestructuras plasmónicas el campo eléctrico se encuentra incrementado por lo que el momento dipolar inducido en la molécula estará también incrementado. En el caso del incremento químico, se debe a la formación de complejos de transferencia de carga por los cuales se modifica la identidad molecular y por lo tanto la sección eficaz del adsorbato. Esta sección eficaz puede aumentar o disminuir, por lo que el incremento químico aunque en literatura es considerado como un mecanismo en SERS, es en realidad la modificación de la identidad molecular del analito.

Los experimentos de espectroscopia Raman/SERS fueron realizados con un espectrómetro confocal micro-Raman (LabRaman HR800 Jobin-Yvon, Horiba), empleando láseres de He-Ne de longitud de onda 632,8 nm, de iones Ar a 514,5 y 488 nm y de estado sólido 785 nm. En todos los casos las intensidades del haz incidente medido antes de las muestras fue del orden de algunos mW.

Efecto SERS en nanopartículas en el límite cuasi electrostático

En el límite cuasi electrostático, se requiere calcular el valor de los campos electromagnéticos absorbidos y dispersados por una NP metálica. Para ello, se emplea el modelo de una esfera aislada situada en un medio dieléctrico ϵ_m , que interacciona con un campo electromagnético E_0 polarizado. El potencial fuera de la esfera está dado por:⁴

$$\phi_{afuera} = -E_0 r \cos \theta + \left(\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right) \frac{a^3}{r^3} E_0 r \cos \theta \quad (2.12)$$

El primer término se refiere al potencial lejos de la esfera, mientras que el segundo término es el potencial de dispersión de la esfera. A partir del gradiente del potencial $-\nabla \phi = E$ se obtiene el campo dispersado por la NP.

$$E_{disp} = \left(\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right) \frac{a^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta + \sin \theta) \quad (2.13)$$

esta expresión es similar a la del campo inducido por un dipolo en el centro de una esfera, es decir, el campo eléctrico induce un dipolo eléctrico desplazando una parte de los electrones móviles en una dirección, con una polarizabilidad $\alpha = a^3 g$. Donde g está dado por:

$$g = \left(\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right) \quad (2.14)$$

Podemos definir a un factor de incremento para el campo como el cociente entre el campo dispersado y el campo incidente para $\theta=90^\circ$ $A(\omega) = \left(\frac{E_{disp}}{E_0} \right) = \frac{\alpha^3}{(a+d)^3} g$

donde d es la distancia de la molécula a la superficie metálica y un factor de incremento de la intensidad $\Gamma(\omega)$ que es la magnitud observable en espectroscopia dado por $\Gamma(\omega) = |A(\omega)|^2$.

Debido a que en el proceso Raman intervienen dos fotones de diferente frecuencia, el factor de incremento electromagnético en la espectroscopia SERS está dado por la siguiente expresión

$$(\Gamma(\omega_{Stokes}))^2 = \left| \frac{\varepsilon(\omega_{exc}) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega_{exc}) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\omega_{Stokes}) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega_{Stokes}) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \frac{a^{12}}{r^{12}} \quad (2.15)$$

Por lo tanto, el factor de incremento debido al campo electromagnético queda expresado como:

$$(\Gamma(\omega_{Stokes}))^2 = |g(\omega_{exc})|^2 |g(\omega_{Stokes})|^2 \left(\frac{a}{a+d} \right)^{12} \quad (2.15')$$

Nótese que en el límite cuasielectrostático para d mucho menores que a el incremento es $\Gamma = \left(\frac{1}{d} \right)^6$. Si se considera que la frecuencias ω_{exc} y ω_{Stokes} tienen valores próximos, la expresión anterior puede ser aproximada a la conocida ecuación del campo eléctrico a la cuarta potencia

$$(\Gamma(\omega_{Stokes}))^2 = \left(\frac{E(\omega_{exc})}{E_0} \right)^4. \quad (2.15'')$$

2.3 Técnicas microscópicas

En este trabajo de tesis las dimensiones de los sistemas producidos están en la nanoescala. Debido a esto, no es factible utilizar la microscopía convencional para el registro de imágenes, inclusive mediante microscopía confocal, no pueden caracterizarse correctamente estos sistemas.

Para la caracterización de los sistemas nanoestructurados es necesario el empleo de técnicas microscópicas de alta resolución espacial. Las microscopías electrónicas son en la actualidad, una de las herramientas de caracterización más poderosas para determinar características morfológicas en estos sistemas. Debido a la naturaleza de las ondas planas, las imágenes se encuentran limitadas por la resolución (distancia mínima a la que dos objetos diferentes pueden ser diferenciados) establecida como

$$\delta = 0,61\lambda/\mu \sin\beta \quad (2.16)$$

donde λ es la longitud de onda incidente, μ es el índice de refracción del medio, y β es el semiángulo de colección de las lentes de magnificación.

En la búsqueda de mejorar la resolución de las imágenes obtenidas, una estrategia consiste en disminuir la longitud de onda vinculada con la energía según la ecuación $\lambda = 1,22/E^{1/2}$. En general, la energía de los electrones utilizada se encuentra en el rango de 10 a 400 keV, donde una energía de 100 keV equivale a una longitud de onda de 4pm, siendo el límite de resolución ideal, 0,002 nm.¹³

En la realidad instrumental, el límite de resolución es mucho mayor. Esto se debe a que las lentes (bobinas que generan campos magnéticos para direccionar el haz de electrones) poseen aberraciones que se pueden diferenciar en aberraciones esféricas y aberraciones cromáticas. Hoy en día, luego de décadas de investigación y desarrollo en diversos materiales relacionados con la microscopía, se dispone de equipos que poseen correcciones de ambas aberraciones.

Al interaccionar los electrones de alta energía con la materia, diferentes tipos de emisiones de electrones y de fotones pueden ser observadas (**figura 2.1**). Por ejemplo, los electrones secundarios y los retrodispersados tienen la dirección de propagación opuesta a la dirección del haz de electrones y son la base del funcionamiento de la microscopía electrónica de barrido. Mientras que los fotones de rayos X pueden ser utilizados para determinar la identidad de los elementos que componen una muestra en la espectroscopía EDS (del inglés: *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).¹⁴

Mientras que en el haz directo transmitido los electrones pueden ser captados por un detector de la microscopía electrónica de transmisión o bien, los electrones dispersados elásticamente e inelásticamente son captados por los detectores del modo de transmisión en campo oscuro mediante la espectroscopía de pérdida de energías de los electrones (EELS).

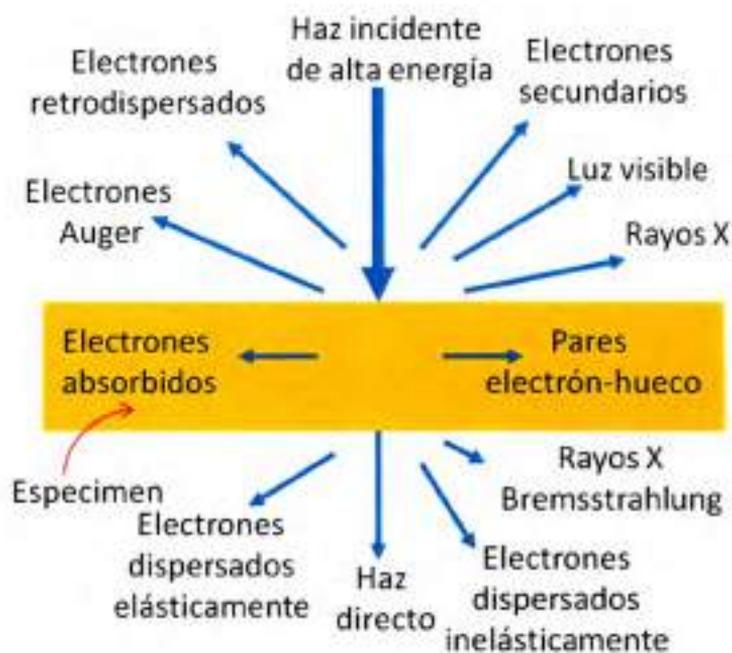


Figura 2.1 . Señales generadas cuando un haz de alta energía de electrones interactúa con un espécimen fino. La mayoría de estas señales pueden ser detectadas en diferentes tipos de microscopías de electrones

En el presente trabajo de tesis se utilizaron diferentes técnicas de las microscopías electrónicas:

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis de la distribución de NPs de oro depositadas en plataformas (**capítulo 7**), se efectuó a partir de las imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido FE-SEM Sigma de Carl Zeiss, disponible en el laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX-FaMAF, UNC), Córdoba, Argentina.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes TEM de las NPs y nanoagregados, fueron registradas en un microscopio electrónico JEM-Jeol 1120, empleando un voltaje de aceleración de 80 kV (IFFIVE, INTA), Córdoba, Argentina. Las muestras fueron preparadas dejando secar una gota de solución sobre la grilla TEM a temperatura ambiente.

Microscopía electrónica de transmisión de barrido en modo campo oscuro (detector anular a grandes ángulos) (HAADF-STEM)

En la **figura 2.2**, se muestran los diferentes detectores que pueden ser utilizados en microscopía electrónica de barrido. El detector anular a grandes ángulos HAADF detecta los electrones cuya dispersión cambian drásticamente respecto a la dirección de propagación del haz incidente, por la interacción con la muestra. La cantidad de electrones dispersados a ángulos grandes es proporcional al cuadrado del número atómico (Z^2) del material de la muestra.¹⁵ Las imágenes obtenidas mediante este detector son utilizadas por ejemplo, para realizar reconstrucciones 3D de NPs, debido a que cumplen con los requerimientos de proyección necesarios, principalmente poca difracción.

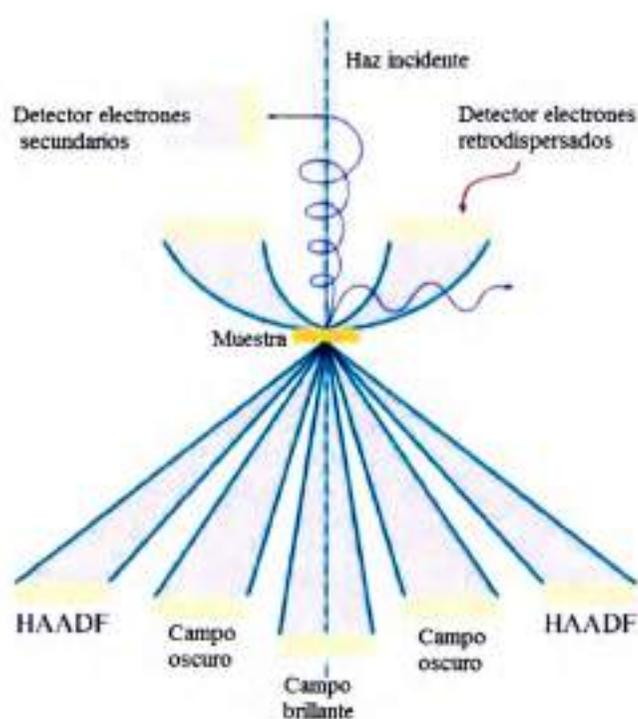


Figura 2.2 . Representación esquemática de la disposición instrumental de los diferentes detectores que pueden ser utilizados en la microscopía SEM/TEM/STEM.

Tomografía electrónica

La tomografía electrónica es una de las técnicas más poderosas en la actualidad para la caracterización de sistemas nanoestructurados. Como su nombre lo indica es una

tomografía donde como resultado se obtiene una imagen 3D detallada de los nanoobjetos. El proceso de la formación de la tomografía implica la adquisición de imágenes HAADF-STEM a diferentes inclinaciones de la muestra. Posteriormente se realiza una alineación manual de las imágenes 2D obtenidas, para luego utilizando algoritmos computacionales, generar la imagen 3D. La calidad de las imágenes tomográficas obtenidas no sólo es dependiente de la calidad del instrumento utilizado y la cantidad de imágenes 2D obtenidas, sino también del algoritmo de reconstrucción e incluso de la correcta superposición de las imágenes 2D.¹⁶ Otro aspecto a tener en cuenta es que la calidad de la reconstrucción depende también del tamaño del nanoobjeto, para NPs muy pequeñas la obtención de la tomografía se dificulta.

La tomografía de electrones se llevó a cabo en un microscopio electrónico de F20 FEI Tecnai a un voltaje de aceleración de 200 kV, en la Universidad de Cambridge, Inglaterra. La inclinación de la serie fue adquirida en modo de HAADF-STEM (ángulo interior del detector = 35 mrad) en el rango de inclinación de -74° a $+66^{\circ}$, con imágenes registradas cada 2° con una resolución de 0,20 nm. Una vez completada la adquisición de la serie, las imágenes fueron alineadas espacialmente mediante un algoritmo de correlación cruzada utilizando el software Inspect3D, y la reconstrucción 3D se logró usando un algoritmo de reconstrucción iterativa simultánea (*SIRT*) de rebanadas en 2D consecutivas. La visualización se realizó mediante AMIRA 3.1.

Microscopía de fuerza atómica

La Microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy, de su sigla en inglés), es una técnica de microscopía por sonda, que permite obtener imágenes de la superficie de muestras con diferentes propiedades eléctricas (conductoras, semiconductoras y aislantes) y cualquier tipo de dureza (muestras duras como la superficie de un material cerámico o NPs metálicas y muestras blandas, como células o tejidos biológicos o moléculas de ADN). Las medidas de AFM se basan en la interacción local entre la punta y la superficie de la muestra, debido a fuerzas atractivas o repulsivas, lo que permite obtener un mapa de alturas de la superficie de la muestra.¹⁷

Un equipo de AFM está compuesto por 4 elementos fundamentales: la punta, el detector, un sistema de retroalimentación y el elemento piezoeléctrico (**figura 2.3**).

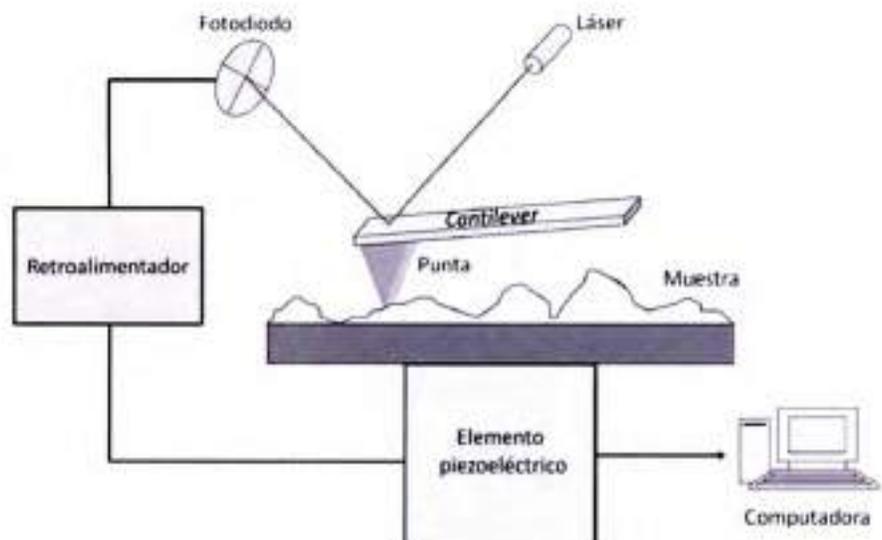


Figura 2.3 . Componentes básicos de un equipo AFM.

La imagen topográfica se obtiene mediante el barrido de la punta sobre la superficie de la muestra. Cuando hay un pequeño cambio de altura en el sustrato la punta se mueve y produce la deflexión del cantiléver al moverse la punta de barrido. Hay diferentes mecanismos de retroalimentación, por ejemplo en la figura el haz del láser que se refleja en el cantiléver cambia su trayectoria y produce una modificación en la posición donde incide sobre el fotodiodo. De esta manera, se detectan los pequeños cambios de altura de la superficie de la muestra.

La punta de la sonda tiene un radio de curvatura del orden de unos pocos nm y se selecciona según el tipo de muestra a medir, pudiendo ser de distintos materiales, siendo las más comunes de nitruro de silicio y silicio. El elemento piezoeléctrico permite controlar la posición de la punta respecto a la muestra, debido a su propiedad de cambio del tamaño con el voltaje que se le aplica.

Las mediciones topográficas de las superficies de silicio y funcionalizadas con APTES (**capítulo 7**) se obtuvieron mediante AFM utilizando un microscopio Bruker, modelo Innova, operado en modo intermitente en aire, con cantiléver de silicio (AppNano con constante de fuerza nominal 45 Nm^{-1}) y frecuencia de 190 kHz, con punta de 6 nm de radio de curvatura. Las condiciones ambientales fueron controladas, realizando los experimentos a una temperatura de $20,0 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ y humedad relativa de

45 ± 10 %. Las medidas AFM fueron realizadas en el laboratorio de CEMETRO perteneciente a la Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Argentina. El procesamiento de las imágenes y la determinación de la rugosidad superficial se efectuaron con los programas libre WSxM3 y gwideon.

Microscopia óptica de campo cercano (SNOM)

En las microscopías electrónicas el límite de resolución puede ser aumentado disminuyendo la longitud de onda incidente.

Otra estrategia que puede utilizarse para reducir la distancia mínima a la que dos objetos pueden diferenciarse, es mediante la reducción del tamaño de la fuente de luz (Ej: una fibra óptica de dimensiones del orden de 100nm) y barriendo la superficie de la muestra en una región óptica denominada *campo cercano*. Ese es el principio de la microscopía óptica de campo cercano (SNOM: scanning near field optical microscopy). Para lograr la reducción del tamaño de la fuente de iluminación y controlar la distancia entre la fuente y la muestra, de tal forma de captar las señales del *campo cercano*, se emplea el principio del funcionamiento del AFM (sección anterior), pero donde la punta de prueba es una fibra óptica, acoplada en un extremo a un LASER y en el otro, se prolonga hasta terminar con un tamaño de algunas decenas de nanómetros de diámetro. La fibra está recubierta a excepción del extremo, de modo de impedir pérdidas de luz.

En la **figura 2.4** se muestran los diferentes modos de operación del SNOM: a) Microscopía convencional, b) modo colección, c) modo excitación, d) modo excitación/colección.

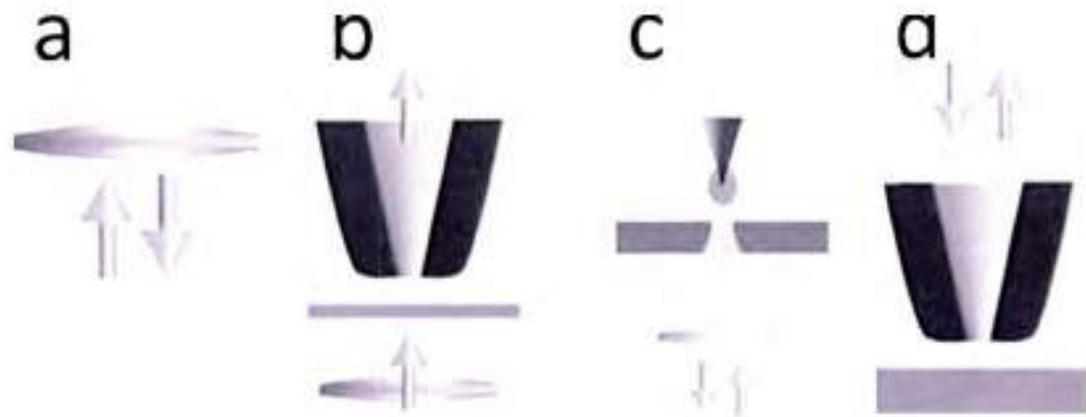


Figura 2.4 . Representación esquemática de los diferentes modos de operación de un microscopio SNOM a) es la microscopía convencional donde tanto la excitación como la detección, se dan en la región del campo lejano, en b) la fuente de excitación esta en el campo lejano sin embargo la luz es captada por la apertura de la punta de prueba a escasos nanómetros de la superficie, es decir en el campo cercano. c) Es el caso opuesto al b) y finalmente d) donde la excitación y la colección se dan en el campo cercano.¹⁸

Esta técnica, se ha utilizado para el estudio de nanoestructuras plasmónicas debido a que es una de las pocas metodologías adecuadas para monitorear el campo cercano de una estructura de modo directo.

En el presente trabajo de tesis, se registraron imágenes de SNOM en el modo b) con excitación en el campo lejano y colección en el campo cercano. Los patrones de campo cercano se midieron con un microscopio Veeco Aurora-III, donde el detector es un fotomultiplicador. El modo de retroalimentación fue "share-force" a 100kHz en un cantiléver con un "tuning-fork". La distancia entre la sonda y la muestra se mantuvo constante a aproximadamente 10 nm. Todas las mediciones se realizaron en el modo transmisión/colección. La iluminación incide por debajo del sustrato, es focalizada utilizando un objetivo 50x y colectada por la punta SNOM. Se utilizaron 5 longitudes de onda de excitación: 378, 488, 514, 633 y 785 nm, con luz depolarizada. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en el instituto ICMA B de la Universidad de Barcelona.

2.4 Teoría y metodologías computacionales

En este trabajo se estudiaron las propiedades ópticas de diferentes nanoestructuras de Au y Ag desde el punto de vista teórico y experimental. Como veremos en los capítulos siguientes, el comportamiento óptico de cada uno de los sistemas estudiados está gobernado por las resonancias del plasmón superficial.

Las propiedades ópticas pueden clasificarse en dos grupos: propiedades ópticas de *campo cercano* y propiedades ópticas de *campo lejano*. La sección eficaz de extinción C_{ext} es un ejemplo de propiedad óptica que pertenece a la región de *campo lejano* y se puede escribir como $C_{ext} = C_{abs} + C_{dis}$, donde las componentes debidas a la absorción y a la dispersión son $C_{abs} = W_a/I_i$ y $C_{dis} = W_{dis}/I_i$, respectivamente. Los valores de W_a y W_{dis} corresponden a la potencia de las radiaciones absorbida y dispersada, en relación a la incidencia (I_i). Una característica que define esta región es que los campos eléctrico y magnético de la onda electromagnética son transversales a su dirección de propagación (especificada por el vector de onda \mathbf{k}). En esta región, la distancia entre la partícula y el detector, r , es suficientemente grande tal que se cumple la relación $\mathbf{k}r \gg 1$, donde $\mathbf{k} = 2\pi N/\lambda$, siendo λ la longitud de onda y N el índice de refracción del medio homogéneo a través del cual se propaga la misma. Por otro lado, la región donde se cumple que $r < \lambda$, es decir en las proximidades de la superficie de la partícula, es denominada región del *campo cercano*. Esta región es de particular interés porque en ella existen campos evanescentes que se generan perpendiculares a una superficie metálica, cuando en el metal se propaga una onda que tiene al menos una componente imaginaria del vector de onda \mathbf{k} que describe su dirección de propagación. En la dirección perpendicular a la superficie, que es la dirección espacial definida por la componente imaginaria de \mathbf{k} , la onda no se propaga sino que decae exponencialmente, y es de particular interés para las espectroscopias incrementadas por superficie.

En general la constante dieléctrica ϵ de un material está dada por:

$$\epsilon = (1 + \chi) + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.17)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del espacio vacío, mientras que σ y χ son la conductividad y la susceptibilidad eléctrica, respectivamente. Aunque ϵ es una función compleja que depende de ω , comúnmente se la denomina *constante dieléctrica*, y en adelante nos

referiremos a ella de esta manera. En este trabajo vamos a recurrir frecuentemente a esta cantidad, por lo que en este capítulo se presentan sus aspectos más relevantes.

La parte real ϵ' y la parte imaginaria ϵ'' de ϵ no son independientes entre sí, sino que están conectadas por relaciones integrales llamadas de Kramers-Kronig.

$$\epsilon' = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = n^2 - k^2 \quad (2.18)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} = 2nk \quad (2.19)$$

donde n y k son las partes real e imaginaria del índice de refracción, respectivamente. Esta conexión impone una restricción respecto de los valores que ϵ' y ϵ'' pueden tener. Un valor de ϵ'' distinto de cero se manifiesta por la absorción de energía electromagnética en un medio, en tanto que los valores de ϵ' guardan mayor relación con la velocidad de propagación de la onda electromagnética en tal medio.

La teoría electromagnética es incapaz de predecir los valores de ϵ , es decir describir las propiedades de un material, por ello se utilizan modelos propios de la teoría del estado sólido. A principios del siglo pasado Lorentz desarrolló un modelo relativamente simple, basado en la estructura microscópica de la materia, donde los electrones y los núcleos son tratados como simples osciladores armónicos, para describir la dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia. El modelo de Lorentz se puede aplicar tanto a materiales conductores como no conductores, porque el modelo del oscilador simple es capaz de describir muchos tipos diferentes de excitaciones ópticas.

En los metales, los electrones pueden considerarse esencialmente "libres". Este caso particular del modelo de Lorentz se conoce como modelo de Drude para la constante dieléctrica de un metal de electrones libres, donde ϵ viene dada por la siguiente expresión:

$$\epsilon = 1 - \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \quad (2.20)$$

donde γ es la constante de amortiguamiento y la frecuencia del plasmón ω_p está dada por: $\omega_p^2 = \mathfrak{R}e^2/m\epsilon_0$, siendo \mathfrak{R} la densidad de electrones libres, m la masa efectiva de

un electrón y e su carga. La parte real e imaginaria de ϵ , ϵ' y ϵ'' , respectivamente, están dadas por:

$$\epsilon' = 1 - \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) \quad (2.21)$$

$$\epsilon'' = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.22)$$

En general, el modelo de Drude es de gran utilidad para describir las propiedades ópticas de los metales y, consecuentemente, para explicar su comportamiento, como puede observarse en la **figura 2.5**. A longitudes de onda cortas hay diferencias con respecto a los valores experimentales debido a la presencia de las transiciones inter-bandas, las cuales no están comprendidas en la teoría de Drude.

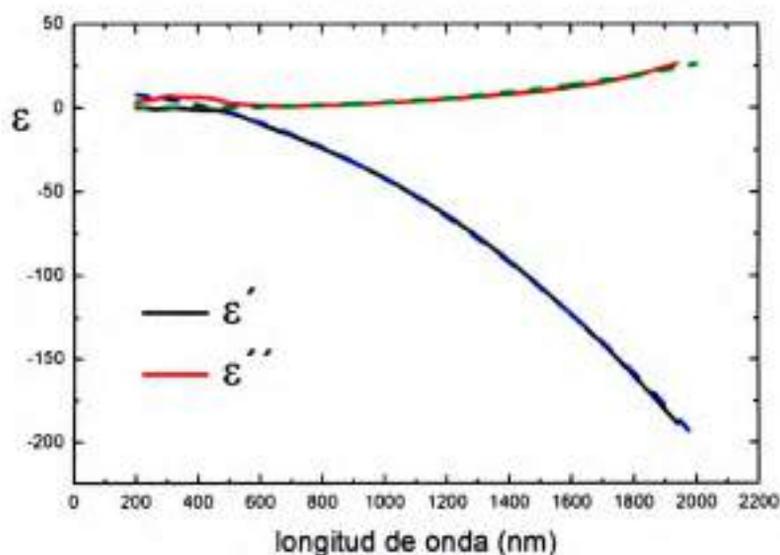


Figura 2.5 . Dependencia de la parte real (ϵ') y de la parte imaginaria (ϵ'') de la constante dieléctrica con la longitud de onda (λ) para Au. Los valores corresponden a determinaciones experimentales tabulados por Palik¹⁹. En azul y verde se han graficado los valores obtenidos mediante la teoría de Drude.

La constante de amortiguamiento γ_0 corresponde a la frecuencia natural de colisiones de los electrones en el metal masivo, relacionada con el recorrido libre medio

del electrón en el mismo material y con el ancho de la banda plasmónica. En la teoría de Drude una forma clásica de explicarlo es mediante los procesos de dispersión que se producen durante el movimiento del electrón por parte de los fonones, defectos en la red cristalina, etc. La atenuación (γ_0) depende de la velocidad de Fermi de los electrones en el material (v_F) y del recorrido libre medio de éstos (L_∞): $\gamma_0 = v_F/L_\infty$.

En el caso de NPs pequeñas, las dimensiones de la partícula son incluso menores que el recorrido libre medio. Por lo que la ecuación debe ser re-escrita como:

$$\gamma(L_{ef}) = \gamma_0 + A v_F/L_{ef} \quad (2.23)$$

En la **ecuación 2.23** el segundo término da cuenta de la atenuación (damping) que experimentan los electrones confinados a dimensiones muy pequeñas en este caso L_{ef} es la "cuerda media" en este sistema que representaría el recorrido libre medio del electron cuando está restringido a moverse dentro del límite físico impuesto por las dimensiones de la NP, El factor A es un número cercano a 1 que da cuenta de las colisiones elásticas o inelásticas de los electrones contra la superficie. Existen diferentes expresiones para L_{ef} . La expresión de Coronado y Schatz,²⁰ deducida a partir de argumentos de geometría probabilística, indica que $L_{ef} = \frac{4V}{S}$ donde V es el volumen y S es la superficie externa de la NPs, respectivamente, y es invariante respecto a las rotaciones y traslaciones de los ejes de coordenadas usados como medida de probabilidad para calcular la *cuerda media*, sólo siendo dependiente del tamaño y la forma de la partícula.

Modelado electrodinámico (límite cuasielectrostático, atenuación radiativa, depolarización dinámica)

Las propiedades ópticas de las NPs esféricas son descritas de excelente manera por la teoría de Mie, sin embargo cuando las NPs tienen tamaños muy pequeños respecto a la longitud de onda de excitación, el problema matemático se simplifica. Es posible considerar que en un cierto instante durante su formación, el campo eléctrico es constante alrededor de toda la partícula. En estas condiciones se puede reemplazar el tratamiento electrodinámico, por un tratamiento electrostático. Esto significa una

simplificación significativa del tratamiento matemático, reduciendo el problema a la resolución de la ecuación de Laplace. Esta es la condición que se conoce como límite cuasi-electrostático.

En esta aproximación, el momento dipolar μ inducido en una esfera, cuando incide un campo electromagnético E , está dada por:

$$\mu = \alpha E \quad (2.24)$$

siendo α la polarizabilidad, descrita de la siguiente manera:

$$\alpha = vol \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon - 2\epsilon_m} \right) \quad (2.25)$$

donde ϵ y ϵ_m es la constante dieléctrica del material y del medio respectivamente, vol es el volumen de la partícula irradiada, siendo igual a $4/3\pi a^3$ para una esfera.

Bajo esta aproximación, el máximo de la polarizabilidad es a su vez el máximo de la extinción, debido a la siguiente relación $C_{ext} = kIm(\alpha)$. Por lo que esto ocurre cuando la parte real del denominador de la **ecuación (2.25)** se hace 0, siendo $Re(\epsilon + 2\epsilon_m) = 0$.

$$Re(\epsilon) = -2\epsilon_m \quad (2.25')$$

Esta condición se conoce como *condición de resonancia* plasmónica para esferas y es aplicable a NP muy pequeñas. Por ejemplo, para una esfera en vacío el máximo de extinción se producirá a la frecuencia donde la parte real de la constante dieléctrica sea igual a -2 , independientemente del tamaño de la esfera. En este límite, entonces la longitud de onda de resonancia no tiene dependencia con el tamaño de la NP, sin embargo depende fuertemente de la constante dieléctrica del medio externo.

La expresión para la polarizabilidad puede ser extendido a mayores tamaños, incluyendo correcciones perturbativas a la ecuación de Laplace. Incluyendo efectos electrodinámicos y la **ecuación 2.24** puede reescribirse como:

$$\mu = \alpha(E + E_{rad}) \quad (2.26)$$

donde E_{rad} es la corrección por el campo radiante ($E_{rad} = \left(\frac{2}{3}ik^3 + \frac{k^2}{a}\right)\mu_{ind}$). Debido a estas correcciones puede reescribirse la polarizabilidad como:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 - \frac{k^2}{a}\alpha_0 - \frac{2}{3}ik^3\alpha_0} \quad (2.27)$$

donde α_0 es la polarizabilidad sin correcciones de la **ecuación 2.25**. La corrección podría dividirse en dos efectos. El primero, $\left(\frac{2}{3}ik^3\right)$ donde k es el vector de onda incidente ($2\pi/\lambda$), describe la emisión espontánea de la radiación del dipolo inducido (atenuación radiativa). Esta emisión crece rápidamente con el tamaño de la partícula, disminuyendo la eficiencia de extinción y produciendo un incremento en el ancho de línea de la banda plasmónica. El segundo efecto (k^2/a) permite extender la descripción teórica a NPs de mayor tamaño, donde el máximo en la longitud de onda de la resonancia del plasmón superficial, se desplaza hacia el rojo a medida que el tamaño de la NP es mayor. Este efecto es denominado "depolarización dinámica de la radiación" es causado por la dependencia entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda incidente, y tiene en cierta forma en cuenta los efectos de retardo. Esta aproximación permite extender la aproximación cuasielectrostática a partículas del orden de 10% de la longitud de onda incidente.

Métodos numéricos y analíticos

Se emplearon principalmente dos metodologías computacionales para el cálculo de propiedades ópticas de NPs, ambas correspondientes a la electrodinámica clásica. En una se utiliza la solución analítica exacta del problema de absorción y dispersión de luz por una partícula esférica, o por un conjunto de partículas esféricas (Teoría de Mie). La otra metodología empleada, comúnmente llamada DDA (del inglés: *Discrete Dipole Approximation*), es una solución numérica, basada en el acoplamiento entre dipolos en una red cúbica simple, mediante la cual es posible representar partículas en forma arbitraria.

En 1908, Gustav Mie aborda el problema matemático de la interacción entre la radiación electromagnética y una partícula esférica, en la búsqueda de explicar la coloración rojo rubí de las soluciones coloidales de Au²¹

En términos generales, la estrategia para llegar a la solución del problema consiste en:

- a) expandir la onda plana incidente en términos de armónicos esféricos vectoriales;
- b) encontrar los coeficientes para la expansión del campo incidente;
- c) encontrar los coeficientes para la expansión del campo generado dentro de la esfera (interno) y del campo dispersado, sujeto a la condición de que en la superficie de la esfera, tanto el campo eléctrico como el magnético, deben ser continuos.

Para satisfacer las ecuaciones de Maxwell, el campo eléctrico \mathbf{E} y el campo magnético \mathbf{H} deben satisfacer las ecuaciones de onda:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (28)$$

y

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0, \quad (29)$$

donde la constante k está relacionada con la frecuencia angular ω mediante la relación $k = \omega(\epsilon_0 \epsilon \mu)^{1/2}$, donde μ es la permeabilidad del medio donde se propaga la onda. Además, los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} , que deben ser libres de divergencia ($\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \nabla \cdot \mathbf{H} = 0$), no son independientes entre sí:

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega \mu \mathbf{H} \quad (30)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega \epsilon \mathbf{E} \quad (31)$$

Por otro lado, es posible construir una función vectorial \mathbf{M} a partir de una función escalar Ψ y un vector constante \mathbf{r} según:

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\Psi) \quad (32)$$

Utilizando identidades vectoriales se puede demostrar que:

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \nabla \times [\mathbf{r}(\nabla^2 \Psi + k^2 \Psi)] \quad (33)$$

Por lo tanto, \mathbf{M} satisface la ecuación de onda vectorial (33) si la función Ψ es una solución de la ecuación de onda escalar:

$$\nabla^2 \Psi + k^2 \Psi = 0 \quad (34)$$

De acuerdo a su definición, la función vectorial \mathbf{M} es libre de divergencia ($\nabla \cdot \mathbf{M} = 0$) y, además, es posible construir otra función vectorial \mathbf{N} a partir de \mathbf{M} según:

$$\mathbf{N} = k^{-1}(\nabla \times \mathbf{M}) \quad (35)$$

Así, las funciones vectoriales \mathbf{M} y \mathbf{N} tienen todas las propiedades requeridas para un campo electromagnético compatible con las ecuaciones de Maxwell: satisfacen la ecuación de onda vectorial (28), son libres de divergencia, la circulación de \mathbf{M} es proporcional a \mathbf{N} y la circulación de \mathbf{N} es proporcional a \mathbf{M} . De esta manera, el problema de encontrar soluciones a las ecuaciones de campo se reduce al problema comparativamente más simple de encontrar soluciones a la ecuación de onda escalar (34). Dada la simetría del problema, las dos funciones Ψ que satisfacen la ecuación (34) en coordenadas polares esféricas r , θ y ϕ , corresponden a dos funciones de distinta paridad, par Ψ_{em}^n e impar Ψ_{om}^n :

$$\Psi_{\text{em}}^n = \cos m\phi P_n^m(\cos\theta) z_n(kr), \quad (36)$$

$$\Psi_{\text{om}}^n = \sin m\phi P_n^m(\cos\theta) z_n(kr), \quad (37)$$

donde $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, n$ y $n = 0, 1, 2, \dots$. Las funciones P_n^m son los polinomios asociados de Legendre y z_n son las funciones de Bessel. Estas últimas pueden ser elegidas de cuatro formas diferentes: $j_n(kr)$, $y_n(kr)$, $h_n^+(kr)$ y $h_n^-(kr)$, dependiendo de cuales sean las condiciones de contorno del problema. El comportamiento asintótico de estas funciones es: $\sin(kr - n\pi/2)$, $\cos(kr - n\pi/2)$, $e^{i(kr - n\pi/2)}$ y $e^{-i(kr - n\pi/2)}$, respectivamente.

Otro aspecto importante es el comportamiento de las funciones de Bessel para $r = 0$. Todas las funciones esféricas de Bessel divergen para $r = 0$, excepto $j_n(kr)$. Esto significa que sólo esta función debe ser usada para representar un campo electromagnético finito en el origen de coordenadas.

Es importante destacar que cualquier función que satisfaga la ecuación de onda (34) en coordenadas esféricas polares puede ser expandida como una serie infinita en las funciones (15, 16). Las funciones Ψ_{omn} y Ψ_{enn} sirven de base para construir cuatro tipos de armónicos esféricos vectoriales diferentes usando las definiciones $\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\Psi_{\text{enn}})$ y $\mathbf{N} = k^{-1}(\nabla \times \mathbf{M})$ y similarmente para los subíndices omn.

El próximo paso es expandir la onda plana incidente en términos de los armónicos esféricos vectoriales \mathbf{M}_{enn} , \mathbf{N}_{enn} , \mathbf{M}_{omn} y \mathbf{N}_{omn} . Si se considera una onda polarizada con el vector de onda \mathbf{k} en la dirección del eje z y la dirección de polarización sobre el eje x , la expansión del campo incidente en "ondas parciales" está dada por:

$$\mathbf{E}_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} \mathbf{e}_x = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{\text{en}n}^{(1)} - i\mathbf{N}_{\text{en}n}^{(1)}) \quad (38)$$

donde \mathbf{e}_x es el vector unitario en la dirección del eje de polarización x . La suma consiste en una expansión en serie de la onda plana en términos de ondas esféricas, donde el superíndice (1) en los armónicos esféricos indica que en las soluciones de (34) las funciones de Bessel apropiadas son aquellas del tipo $j_n(kr)$. Debido a la ortogonalidad de las funciones seno y coseno, los coeficientes de expansión de los armónicos \mathbf{M}_{enn} y \mathbf{N}_{omn} son cero. Además, los coeficientes restantes se anulan también, excepto para $m = 1$, por el mismo motivo. El correspondiente campo magnético incidente es obtenido calculando la circulación del campo en la ec. (38).

Para expandir en armónicos esféricos vectoriales el campo electromagnético dispersado (\mathbf{E}_s , \mathbf{H}_s) y el campo interno (\mathbf{E}_i , \mathbf{H}_i), se impone la siguiente condición en el límite entre la esfera y el medio circundante:

$$(\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s - \mathbf{E}_i) \times \mathbf{e}_r = (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s - \mathbf{H}_i) \times \mathbf{e}_r = 0. \quad (39)$$

Esta condición de contorno implica que las componentes tangenciales de \mathbf{E} y \mathbf{H} deben ser continuas en la transición desde un medio al otro con propiedades dieléctricas diferentes. Así, el campo dispersado \mathbf{E}_s fuera de la superficie de la esfera, puede escribirse como:

$$\mathbf{E}_s = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (ia_n \mathbf{N}_{o1n}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)}), \quad (40)$$

donde el superíndice (3) denota funciones de Bessel del tipo $h_n^{(3)}(kr)$. Una expresión similar a la **ecuación 40** describe el campo interno:

$$\mathbf{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - id_n \mathbf{N}_{o1n}^{(1)}). \quad (41)$$

En este caso, es necesario usar las funciones de Bessel del tipo $j_n(kr)$ en las funciones generatrices Ψ_{omn} y Ψ_{emn} para cumplir con el requerimiento de que el campo sea finito en el origen, lo cual es señalado con el superíndice (1). Los campos magnéticos \mathbf{H}_1 y \mathbf{H}_s se pueden conocer calculando la circulación de \mathbf{E}_i y \mathbf{E}_s , respectivamente. A partir de la condición de contorno (39) en forma de componentes, se pueden escribir cuatro ecuaciones independientes para un dado valor de n , las cuales permiten, a su vez, conocer los cuatro coeficientes desconocidos a_n , b_n , c_n y d_n para la expansión del campo dispersado e interno, respectivamente.

La teoría de Mie permite calcular propiedades ópticas de campo lejano como, por ejemplo, la sección eficaz de dispersión (en inglés scattering), C_{scat} , definida como el cociente entre el flujo saliente radial y el flujo entrante, y la sección eficaz de extinción, C_{ext} , definida como el cociente entre el flujo dispersado hacia delante y el flujo entrante. En esta teoría, C_{scat} y C_{ext} sólo dependen de los coeficientes a_n y b_n puesto que:

$$C_{scat} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (42)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \quad (43)$$

Los coeficientes a_n y b_n están dados por:

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(x) [x j_n'(x)] - \mu_1 j_n(x) [m x j_n'(mx)]}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n'(x)] - \mu_1 h_n'(x) [m x j_n'(mx)]} \quad (44)$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(x) [x j_n'(x)] - \mu j_n(x) [m x j_n'(mx)]}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n'(x)] - \mu h_n'(x) [m x j_n'(mx)]} \quad (45)$$

donde $x=ka$, $m=k_1/k$ es el cociente entre los índices de refracción dentro y fuera de la esfera, y μ y μ_1 son las permeabilidades magnéticas, que se suponen iguales.

La diferencia entre C_{ext} y C_{scat} es igual a la sección eficaz de absorción, C_{abs} . Las expresiones (42) y (43) muestran la importancia de determinar correctamente los valores de los coeficientes de las expansiones. Los valores de a_n y b_n dependen de las propiedades del medio y del material que compone la esfera, las cuales a su vez dependen de ω .²²

Las expresiones para las secciones eficaces son convenientes para computarlas numéricamente, ya que existen métodos para evaluar las funciones de Bessel, necesarias para determinar los coeficientes a_n y b_n , en forma eficiente para cualquier argumento y orden.

Teoría de Mie Generalizada

El problema de scattering de luz por un grupo de esferas, posee características distintivas en comparación con el scattering de una esfera aislada. La principal diferencia radica en que ahora, el campo incidente sobre cada esfera tiene dos *componentes*: una es el campo incidente sobre el sistema y la otra es la suma de los campos dispersados por el resto de las esferas que forman parte del agregado. El desarrollo del teorema de la adición para armónicos esféricos^{23,24} hizo posible dar cuenta cuantitativamente de este segundo componente y resolver analíticamente el problema de dispersión de luz por un agregado de esferas con una orientación fija.²⁵⁻²⁸ En esta sección se describe en forma breve como se halla la solución analítica de campo lejano ($r \rightarrow \infty$) para este problema, la cual constituye una extensión de la teoría de Mie y se la conoce como GMM (del inglés: *Generalized Multiparticle Mie-solution*),²⁹ en adelante teoría de Mie Generalizada.

Para resolver este problema, es necesario en un primer paso, expandir la onda plana incidente en armónicos esféricos vectoriales que tienen su origen en sistemas de coordenadas desplazados, donde las orientaciones relativas de cada uno de los diferentes sistemas de coordenadas se corresponde con la ubicación del centro de cada esfera involucrada. Luego se determinan los campos parciales dispersados por cada esfera.

Aquí se halla la diferencia más relevante respecto del caso de una esfera aislada, puesto que es necesario considerar explícitamente el hecho de que el campo dispersado por la j -ésima esfera se convierte luego en campo incidente sobre la l -ésima esfera. Esta complicación adicional se supera con la ayuda de los coeficientes de traslación vectoriales, los cuales dan cuenta de este efecto. El próximo paso, de vital importancia, es construir una representación única del campo dispersado. Para ello se utiliza una relación simple que existe entre los coeficientes de dispersión parciales y totales para el campo lejano, la cual implica solamente un término de fase. Por último se computan los valores de los coeficientes de expansión, los cuales, y de igual modo que en el caso de esfera aislada, permiten calcular C_{scat} y C_{ext} .

Considérese un agregado de L esferas, donde X^j, Y^j, Z^j ($j = 1, 2, \dots, L$) son las coordenadas del centro de la j -ésima esfera relativas a un sistema de referencia cartesiano común. A su vez, cada esfera cuenta con un sistema de coordenadas *primario*, con el origen ubicado en su centro. En un primer paso, los campos incidentes sobre cada esfera individual son expandidos en términos de armónicos esféricos respecto a los sistemas centrados en cada una de ellas. Luego, son expandidos relativos a un sistema Cartesiano común:

$$\mathbf{E}_j' = \mathbf{E}_j = -\sum_{n=0}^{N_j} \sum_{m=-n}^n iE_{nn} [p_{nn}' \mathbf{N}_{mn}^{(1)}(\rho', \theta', \varphi') + q_{nn}' \mathbf{M}_{mn}^{(1)}(\rho', \theta', \varphi')], \quad (46)$$

$$\mathbf{H}_j' = \mathbf{H}_j = -\frac{k}{\omega\mu_0} \sum_{n=0}^{N_j} \sum_{m=-n}^n E_{nn} [q_{nn}' \mathbf{N}_{mn}^{(1)}(\rho', \theta', \varphi') + p_{nn}' \mathbf{M}_{mn}^{(1)}(\rho', \theta', \varphi')], \quad (47)$$

donde $\rho = kr$ y los coeficientes de la expansión están dados por:

$$p_{nn}' = \exp(ikZ^j) p_{nn}, \quad q_{nn}' = \exp(ikZ^j) q_{nn}, \quad (48)$$

los cuales difieren de los coeficientes de la expansión primaria sólo por el término de fase constante $\exp(ikZ^j)$. Es importante mencionar que en este formalismo sólo se emplea la solución para a la ecuación de onda (34), es decir la función Ψ_{em} , para generar los armónicos esféricos vectoriales \mathbf{M}_{mn} , \mathbf{N}_{mn} . En un segundo paso, se expresan los campos parciales dispersados por cada esfera en términos de los sistemas de coordenadas primarios, los cuales están dados por las ecuaciones:

$$\mathbf{E}'_s = \sum_{n=1}^{N'} \sum_{m=-n}^n iE_{mn} \left[a'_{mn} \mathbf{N}_{mn}^{(3)}(\rho', \theta', \varphi') + b'_{mn} \mathbf{M}_{mn}^{(3)}(\rho', \theta', \varphi') \right] \quad (49)$$

$$\mathbf{H}'_s = \frac{k}{\omega \mu_0} \sum_{n=1}^{N'} \sum_{m=-n}^n iE_{mn} \left[b'_{mn} \mathbf{N}_{mn}^{(3)}(\rho', \theta', \varphi') + a'_{mn} \mathbf{M}_{mn}^{(3)}(\rho', \theta', \varphi') \right] \quad (50)$$

Los coeficientes de la expansión, a y b , están dados por:

$$a'_{mn} = a_n^{*j} P'_{mn} \quad b'_{mn} = b_n^{*j} Q'_{mn} \quad (51)$$

donde a_n^{*j} y b_n^{*j} son los coeficientes de dispersión de Mie de la l -ésima esfera aislada mientras que P'_{mn} y Q'_{mn} son los coeficientes de la expansión del campo incidente total sobre la esfera l -ésima y contienen dos contribuciones: la onda plana incidente inicial y las ondas dispersadas por todas las otras esferas del agregado. Hallar los coeficientes P'_{mn} y Q'_{mn} , implica a su vez hallar los coeficientes de translación vectorial A_{mn}^{jl} y B_{mn}^{jl} . Estos juegan un papel clave porque caracterizan la transformación de una onda dispersada por la j -ésima esfera en una onda incidente sobre la l -ésima esfera. Estos coeficientes pueden ser expresados explícitamente utilizando, a su vez, los coeficientes de Gaunt, los que pueden obtenerse mediante una relación de recurrencia. Luego de haber obtenido todos los coeficientes de dispersión parciales, el próximo paso es construir una única representación para el campo dispersado total por el agregado como un todo. Este paso es de vital importancia hacia una solución completa de la dispersión de luz por múltiples esferas. Si por ejemplo, se hace común el sistema de coordenadas primario j -ésimo, la expansión única del campo dispersado tiene la forma:

$$\mathbf{E}'_s = \sum_{n=1}^{N_{\max}} \sum_{m=-n}^n iE_{mn} \left[a'_{mn} \mathbf{N}_{mn}^{(3)}(\rho', \theta', \varphi') + b'_{mn} \mathbf{M}_{mn}^{(3)}(\rho', \theta', \varphi') \right] \quad (52)$$

$$\mathbf{H}'_s = \frac{k}{\omega \mu_0} \sum_{n=1}^{N_{\max}} \sum_{m=-n}^n iE_{mn} \left[b'_{mn} \mathbf{N}_{mn}^{(3)}(\rho', \theta', \varphi') + a'_{mn} \mathbf{M}_{mn}^{(3)}(\rho', \theta', \varphi') \right] \quad (53)$$

Existe una relación simple entre los coeficientes de dispersión total y parciales para el campo lejano, la cual implica solamente un término de fase. Esto se debe a que la translación de armónicos esféricos entre sistemas desplazados tiene una forma asintótica correcta, válida en la zona lejana, dada por las ecuaciones:

$$\mathbf{M}_{mn}^{(3)}(\rho', \theta', \phi') = \exp(-ik\Delta^l) \mathbf{M}_{mn}^{(3)}(\rho, \theta, \phi) \quad (54)$$

$$\mathbf{N}_{mn}^{(3)}(\rho', \theta', \phi') = \exp(-ik\Delta^l) \mathbf{N}_{mn}^{(3)}(\rho, \theta, \phi) \quad (55)$$

donde $\Delta^l = X^l \sin\theta \cos\varphi + Y^l \sin\theta \sin\varphi + Z^l \cos\theta$. De esta manera, los coeficientes de scattering total en la ecuación (51), están dados por:

$$a'_{mn} = \sum_{l=1}^L \exp(-ik\Delta^l) a'_{mn}, \quad b'_{mn} = \sum_{l=1}^L \exp(-ik\Delta^l) b'_{mn} \quad (56)$$

Notemos que, en este caso también, los valores de a'_{mn} y b'_{mn} dependen de las propiedades del medio y del material que compone la esfera, las cuales a su vez dependen de ω .

Basados en expresiones analíticas para la matriz de amplitud de dispersión de un agregado de partículas, han sido derivadas fórmulas rigurosas para todas las otras propiedades de dispersión del agregado. La sección transversal de extinción total C_{ext} del agregado está dada por:

$$C_{ext} = \sum_{l=1}^L C_{ext}^l = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=1}^L \sum_{n=1}^{N^l} \sum_{m=-n}^n \text{Re}(p_{mn}^{l*} a'_{mn} + q_{mn}^{l*} b'_{mn}) \quad (57)$$

donde C_{ext}^l es la contribución de la l -ésima componente, es decir, la sección transversal de extinción diferencial de la l -ésima esfera. La sección transversal de dispersión total y diferencial, C_{scat} y C_{scat}^l , están dadas por:

$$C_{scat} = \sum_{l=1}^L C_{scat}^l = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=1}^L \sum_{n=1}^{N^l} \sum_{m=-n}^n \text{Re}(a'_{mn} a_{mn}^{(l)'} + b'_{mn} b_{mn}^{(l)'}) \quad (58)$$

La sección transversal de absorción puede calcularse como $C_{abs} = C_{ext} - C_{scat}$, de todas maneras C_{abs} puede también formularse explícitamente. Así, las tres secciones transversales C_{ext} , C_{abs} y C_{scat} pueden ser computadas independientemente. La diferencia entre los dos resultados numéricos de C_{abs} puede servir como un test para la precisión de la solución numérica de dispersión. Es importante destacar que la forma en que se calculan las diferentes secciones eficaces permite analizar la respuesta óptica individual de cada una de las esferas que componen el agregado. Esta solución ha sido

implementada en un código Fortran para calcular la dispersión producida por un agregado de esferas homogéneas, de igual o distinta naturaleza, cuando interacciona con una onda plana monocromática y linealmente polarizada, que se propaga en un medio no absorbente y homogéneo. Cuando se emplea esta metodología, al igual que en el caso de la esfera aislada, la propiedades del material son introducidas en el cálculo mediante una tarjeta de entrada, la cual contiene los valores de la parte real e imaginaria de su constante dieléctrica para cada valor de ω . Un aspecto importante a tener en cuenta cuando se emplean estas metodologías analíticas es el valor máximo de n hasta el cual se extienden las sumatorias (42), (43), (57) y (58). Si bien al tratarse de soluciones analíticas los tiempos computacionales de cálculo son relativamente cortos (del orden de los minutos), se encontró que cuando $n = 30$ los resultados obtenidos alcanzan una convergencia satisfactoria.

Aproximación de dipolos discretos (DDA)

La aproximación de dipolos discretos fue desarrollada originalmente por los astrofísicos Purcell y Pennypacker con el propósito de estudiar las propiedades ópticas de polvos interestelares.³⁰ Es una técnica muy general y flexible que permite calcular propiedades ópticas de partículas de forma arbitraria con dimensiones menores o comparables a la longitud de onda de la radiación incidente. Esta aproximación reemplaza la partícula sólida de interés por una red cúbica de N dipolos puntuales, donde la separación entre los dipolos es pequeña en comparación con la longitud de onda incidente. Debido a que no existen restricciones respecto de los sitios de la red cúbica que deben estar ocupados, es posible representar un objeto o múltiples objetos de forma arbitraria. Cada dipolo tiene una polarización oscilante como respuesta tanto a la onda plana incidente como a los campos eléctricos debidos a todos los demás dipolos en el arreglo. El cálculo de las propiedades ópticas empleando el método DDA requiere el conocimiento previo de la polarización en cada dipolo. Para ello se busca una solución auto-consistente para las polarizaciones de los dipolos, la cual puede ser obtenida como la solución a un conjunto de ecuaciones lineales acopladas.

En esta aproximación cada elemento j -ésimo, situado en la posición \mathbf{r}_j , tiene una polarizabilidad α_j . El momento dipolar \mathbf{P}_j inducido en el dipolo j está determinado por:

$$\mathbf{P}_j = \alpha_j \cdot \mathbf{E}_i(\mathbf{r}_j), \quad (59)$$

donde $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}_j)$ es el campo eléctrico incidente sobre el dipolo j debido a todas las fuentes externas a j , es decir, la radiación incidente sobre el arreglo más la radiación dispersada por los otros $N-1$ dipolos oscilantes y está dado por:

$$\mathbf{E}_{i,j} = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j - i\omega t) - \sum_{k \neq j} \mathbf{A}_{jk} \cdot \mathbf{P}_k \quad (60)$$

donde \mathbf{E}_0 y \mathbf{k} son la amplitud y el vector de onda del campo electromagnético incidente, respectivamente. La matriz de interacción \mathbf{A} está dada por:

$$\mathbf{A}_{jk} \cdot \mathbf{P}_k = \frac{\exp(ikr_{jk})}{r_{jk}^3} \left\{ k^2 \mathbf{r}_{jk} \times (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{P}_k) + \frac{(1-ikr_{jk})}{r_{jk}^2} \times [r_{jk}^2 \mathbf{P}_k - 3\mathbf{r}_{jk} (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{P}_k)] \right\}_{j \neq k} \quad (61)$$

donde $k = \omega/c$ y $\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$. La ecuación 60 sirve para definir los elementos de matriz \mathbf{A}_{jk} para $j \neq k$. Para el caso $j = k$ se define que:

$$\mathbf{A}_{jj} = \alpha_j^{-1} \quad (62)$$

de tal forma que el problema de dispersión puede ser formulado como un conjunto de N ecuaciones lineales no-homogéneas complejas de acuerdo a:

$$\mathbf{E}_{i,j} = \sum_{k=1}^N \mathbf{A}_{jk} \cdot \mathbf{P}_k \quad (j=1, \dots, N) \quad (63)$$

Es conveniente definir en este punto los vectores de dimensión $3N$ $\mathbf{P} = (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_N)$ y $\mathbf{E}_i = (\mathbf{E}_{i,1}, \mathbf{E}_{i,2}, \dots, \mathbf{E}_{i,N})$, y la matriz simétrica \mathbf{A} de dimensión $3N \times 3N$, de modo de que el problema se pueda reducir a resolver la siguiente ecuación matricial:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} = \mathbf{E}_i \quad (64)$$

Finalmente, el problema consiste en conocer el vector \mathbf{P} . Para ello se pueden aplicar diversas técnicas, como por ejemplo la inversión directa de la matriz \mathbf{A} . Resolviendo el sistema de $3N$ ecuaciones lineales no-homogéneas complejas de la ecuación (63), se puede determinar el vector polarización \mathbf{P} y a partir de éste se pueden

conocer propiedades ópticas como por ejemplo la sección eficaz de extinción, la cual viene dada por:

$$C_{\text{ext}} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\mathbf{E}_{i,j}^* \cdot \mathbf{P}_j), \quad (65)$$

A partir de la expresión (65) se puede calcular el campo eléctrico en la vecindad de una partícula agregando dipolos de prueba de polarizabilidad prácticamente nula, es decir, fijando sus valores de ϵ a valores muy cercanos a la unidad.

Las propiedades del material que constituye la partícula son introducidas en el cálculo mediante su constante dieléctrica, a través de la cual se obtienen las polarizabilidades α_j . La forma en que se obtiene α_j a partir de la constante dieléctrica es clave para representar correctamente las propiedades del material de interés. Este aspecto fue tratado exitosamente por Draine y Goodman quienes desarrollaron la *relación de dispersión del retículo* (LDR).^{31,32} Esta relación de dispersión introduce correcciones a la polarizabilidad de Clausius-Mosoti α^{cm} (empleada inicialmente por Purcell y Pennypacker) y permite incrementar significativamente la exactitud del método DDA. De acuerdo a la LDR, α_j viene dado por la siguiente expresión:

$$\alpha_j = \frac{\alpha^{\text{cm}}}{1 + (\alpha^{\text{cm}} / d^3) [(b_1 + \epsilon b_2 + \epsilon b_3 S)(kd)^2 - (2/3)(kd)^3]} \quad (66)$$

donde d es la distancia entre los dipolos, b_1 , b_2 , b_3 y S son constantes y la polarizabilidad de Clausius-Mosoti es:

$$\alpha_j^{\text{cm}} = \frac{3d^3}{4\pi} \left(\frac{\epsilon_j - 1}{\epsilon_j + 2} \right) \quad (67)$$

de forma tal que un retículo infinito de dipolos puntuales dispuestos en una red cúbica reproduzca la respuesta dieléctrica de dicho material a la radiación electromagnética. Los valores de α_j así obtenidos son introducidos en la ec. (59) hasta resolver el sistema de manera auto consistente. Las propiedades del medio que rodea las nanoestructuras también son introducidas en los cálculos a través de su constante dieléctrica.

En todas las simulaciones se han empleado las funciones dieléctricas tabuladas por Palik para Ag y Au¹⁹

El método DDA está implementado en el código Fortran DDSCAT 7.1, el cual se encuentra disponible en la internet y puede ser descargado libremente desde la siguiente dirección: <http://www.astro.princeton.edu/~draine/DDSCAT.7.1.html>. En este trabajo de tesis se utilizó dicho código para calcular propiedades ópticas de campo cercano y de campo lejano de diferentes nanoestructuras.

2.5 Referencias

1. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. (Wiley, 1983).
2. M. P. Seah. *Surf. Interface Anal.*, 1980 2, 222–239.
3. I. N. Levine. *Molecular Spectroscopy*. (Wiley-Interscience, 1975).
4. A. R. Barron. *Physical Methods in Inorganic and Nano Chemistry*. (2011).
5. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. (John Wiley & Sons, Inc., 2009).
6. M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. M. Quillan. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26, 163–166.
7. R. L. McCreery. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. New York (John Wiley & Sons, Inc., 2000).
8. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown. *Introductory Raman Spectroscopy*. (Academic Press, 2003).
9. E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin. *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*. (Elsevier, 2009).
10. R. Greef, R. Peat, L. Peter, D. Pletcher, J. Robinson. *Instrumental methods in electrochemistry. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 258, (Ellis Horwood Limited, 1985). *Surface Analysis - The Principal Techniques*. (Wiley, 2009).
11. M. Moskovits. *Top. Appl. Phys.*, 2002, 82, 215–227.

12. E. Cortés, P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, A. Fainstein, M. E. Vela, R. C. Salvarezza. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 18034–18037.
13. D. B. Williams, C. B. Carter. *Transmission electron microscopy*, Springer.
14. L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Second Edition. *Meas. Sci. Technol.*, 11, 1826–1826 (2000).
15. P. A. Midgley, M. Weyland, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson. *Chem Commun*, 2001, 907-908.
16. P. A. Midgley, M. Weyland. *Ultramicroscopy*, 2003, 96, 413-431.
17. P. Eaton, P. West. *Atomic Force Microscopy*. (Oxford University Press, 2010).
18. L. Novotny, B. Hecht. *Principles of nano-optics*, Cambridge.
19. Palik, E. D. *Handbook of Optical Constant of Solids*; Ed.; Academic Press: New York 1985.
20. E. A. Coronado, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 2003, 119, 3926-3934.
21. G. Mie, *Ann. d. Phys.*, 1908, 25, 377-445.
22. Bohrem, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* 1983, New York, Wiley - Interscience.
23. S. Stein. *Q. Appl. Math.*, 1961, 19, 15-24.
24. O. R. Cruzan. *Q. Appl. Math.*, 1962, 20, 33-40.
25. Y. I. Xu. *Appl. Opt.*, 1995, 34, 4573-4588.
26. Y. I. Xu. *Appl. Opt.*, 1997, 36, 9496-9508.
27. Y. I. Xu. *Phys. Lett. A*, 1998, 249, 30-36.
28. Y. I. Xu, B. A. S. Gustafson, F. Giovane, J. Blum, S. Tehranian. *Phys. Rev E.*, 1999, 60, 2347-2365.
29. Y. I. Xu, B. A. S. Gustafson, *JQSRT.*, 2001, 70, 395-419

- 30 . E. M. Purcell, C. R. Pennypacker. *Astrophys. J.*, 1973, 186, 705-714.
- 31 . B. T. Draine. *Astrophys. J.*, 1988, 333, 848-872.
- 32 . B. T. Draine, J. Goodman. *Astrophys. J.*, 1993, 405, 685-697.

*Parte I Nanopartículas y
nanoestructuras núcleo-
coraza.*

Capítulo 3

Síntesis y propiedades ópticas de nanopartículas esféricas, anisotrópicas y de formas varias

- 3.1 *Antecedentes: Método de Turkevich y método de sembrado*

- 3.2 *Nanopartículas esféricas (método de Turkevich)*

- 3.3 *Propiedades ópticas de las nanovarillas*

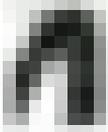
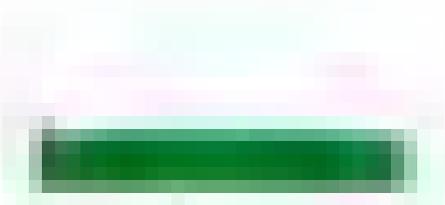
- 3.4 *Efecto de nanorugosidades en las propiedades ópticas de nanopartículas de sección esférica*

- 3.5 *Nanopartículas anisotrópicas*

- 3.5.1 *Rol del tiempo de envejecimiento de las semillas en la morfología final de las nanopartículas*

- 3.6 *Conclusiones*

- 3.7 *Referencias*



3.1 Antecedentes: *Método de Turkevich y método de sembrado*

En la nanociencia y en particular en la ciencia coloidal la unidad fundamental de construcción (el "ladrillo") para el armado de estructuras complejas, son las NPs. Esto ha impulsado a diferentes grupos de investigación alrededor del mundo a realizar grandes esfuerzos para el desarrollo de métodos cada vez más perfeccionados para la síntesis de NPs.¹⁻³

En particular, una de las estrategias más ampliamente usadas es el método para la obtención de NPs metálicas esféricas desarrollado por Turkevich y colaboradores.⁴ Este consiste en la reducción de una sal precursora de oro (comúnmente ácido tetracloroáurico: HAuCl_4) en concentración milimolar, a partir del agregado de un reductor débil como el citrato de sodio. El proceso debe ser llevado a cabo a una temperatura cercana a la ebullición (alrededor de 90 °C), ya que a temperatura ambiente el proceso está cinéticamente desfavorecido y no ocurre en una escala temporal adecuada. Durante el proceso de síntesis luego del agregado del reductor a la sal de oro, la solución inicialmente translúcida, comienza a tornarse azulada y luego progresivamente rojiza o violácea según el tamaño de las partículas resultantes. El tiempo total de reacción utilizado suele ser alrededor de 30min. La solución coloidal obtenida es estable durante períodos prolongados (algunos meses o incluso años), siendo el estabilizante el propio reductor o sus productos de reacción.⁵ El método de Turkevich es versátil pudiendo obtenerse NPs de diferentes tamaños mediante la variación de la relación entre la concentración del precursor metálico y el estabilizante. El tamaño promedio de las NPs obtenidas disminuye a medida que la concentración del estabilizante se incrementa.⁶

En este estudio se ha empleado la síntesis de Turkevich en un amplio intervalo de condiciones experimentales. Por ejemplo se obtuvieron NPs de oro de un diámetro cercano a 40 nm al utilizar una relación entre concentraciones de reductor: precursor igual a 2:1, y un tamaño promedio de 60 nm, para una relación cercana a 1,2:1. Merecen destacarse varias observaciones experimentales en relación a la síntesis de Turkevich empleada:

1) La variación de la tonalidad de las dispersiones es más "rápida" en aquellas síntesis donde la mayor concentración de reductor está presente.

2) Como se observa en todo el presente estudio, la forma de las NPs es más próxima a la idealmente esférica, cuanto menor sea su tamaño, teniendo la forma de prolatos, aquellas NPs de mayor tamaño.

3) La estabilidad de las soluciones coloidales obtenidas, como es de esperar, es mayor cuanto mayor es la cantidad de reductor presente.

El otro método de síntesis adoptado es el "método de sembrado". Este procedimiento experimental, desarrollado y difundido inicialmente por los grupos de Catherine Murphy y Mohamed El-Sayed en los años 2001-03^{7,8} ha sido objeto de continuas mejoras y reformulaciones estudiando minuciosamente aspectos relevantes del proceso de crecimiento de las NPs.⁹ Actualmente continúa siendo un método de activa discusión como lo demuestran diversas publicaciones recientes^{10,11} Existen diversas variantes de esta metodología de síntesis, pero las etapas generales comunes se detallan a continuación. La etapa inicial consiste en la generación de pequeñas NPs (diámetros inferiores a 10 nm), llamadas "semillas". Estas partículas son generadas por reducción de la sal precursora (HAuCl_4) en presencia de un estabilizante, por medio de un agente reductor "fuerte", como el borohidruro de sodio. Al poseer un gran poder reductor, promueve la nucleación homogénea de las semillas, siendo sus dimensiones dependientes de la naturaleza del estabilizante. Los dos estabilizantes más utilizados son el citrato de sodio y el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), resultando semillas más pequeñas en presencia de CTAB. Esto puede entenderse considerando que el CTAB es una molécula anfifílica que a concentraciones superiores a su concentración micelar crítica (CMC) en este caso $1 \times 10^{-3} \text{M}$, forma pequeñas micelas que pueden actuar como "molde" para la creación de las semillas.

Una consideración experimental importante es que el borohidruro de sodio reacciona con el agua produciendo el desprendimiento de burbujas de hidrógeno y debido a esta limitación, la síntesis debe ser realizada a temperaturas bajas ($\sim 0^\circ\text{C}$), utilizando soluciones recién preparadas del reductor. El tamaño de estas semillas, como se describe en este capítulo, puede ser modificado mediante el tiempo de envejecimiento de las mismas. Una vez sintetizadas las semillas, se efectúa el crecimiento de las NPs, colocando las semillas en soluciones de crecimiento

"metaestables". En diversos trabajos, se ha demostrado que la composición de los baños de crecimiento es un factor determinante en la morfología de las NPs resultantes.¹²⁻¹⁶

En general, los baños de crecimiento están constituidos por el estabilizante CTAB concentrado (0,1M), el precursor metálico, aditivos y un reductor "débil". La solución de crecimiento se mantiene "estable" (no hay reacción de reducción del precursor metálico) mientras que no se realice una adición de semillas, ya que en esas condiciones los potenciales de reacción no posibilitan la reacción de reducción en fase homogénea. Una vez realizado el agregado de una alícuota de semillas, se induce el crecimiento de las mismas, debido a la deposición por reducción del ión metálico en la superficie de las semillas. Así, las características morfológicas de las partículas resultantes dependerán de la cantidad de semillas adicionadas y de sus propiedades.

3.2 *Nanopartículas esféricas (Método de Turkevich)*

Diferentes tipos de NPs han sido sintetizadas empleando el método de Turkevich, utilizando sales precursoras de iones oro y plata, variando la relación de concentraciones precursor: estabilizante entre 1:1 y 1:3, manteniendo la concentración del precursor constante en $2,5 \times 10^{-4} \text{M}$. De esta manera, se obtuvieron NPs con diámetros aproximados en el rango de 10 a 110 nm, como se muestra en la **figura 3.1**. En los espectros de extinción de todas las muestras de NPs sintetizadas, se observa la banda de resonancia del plasmón superficial del modo dipolar, entre 510 y 570 nm para el menor y el mayor tamaño, respectivamente (**figura 3.2**). Como fue descrito en el **capítulo 2**, la respuesta espectral de una nanoesfera muy pequeña (1% de la longitud de onda incidente) puede ser descripta utilizando la teoría electrostática, sin embargo el cálculo puede ser extendido a NPs de mayor tamaño cuando se considera la depolarización dinámica lo cual describe el corrimiento del máximo de extinción a longitudes de onda mayores.

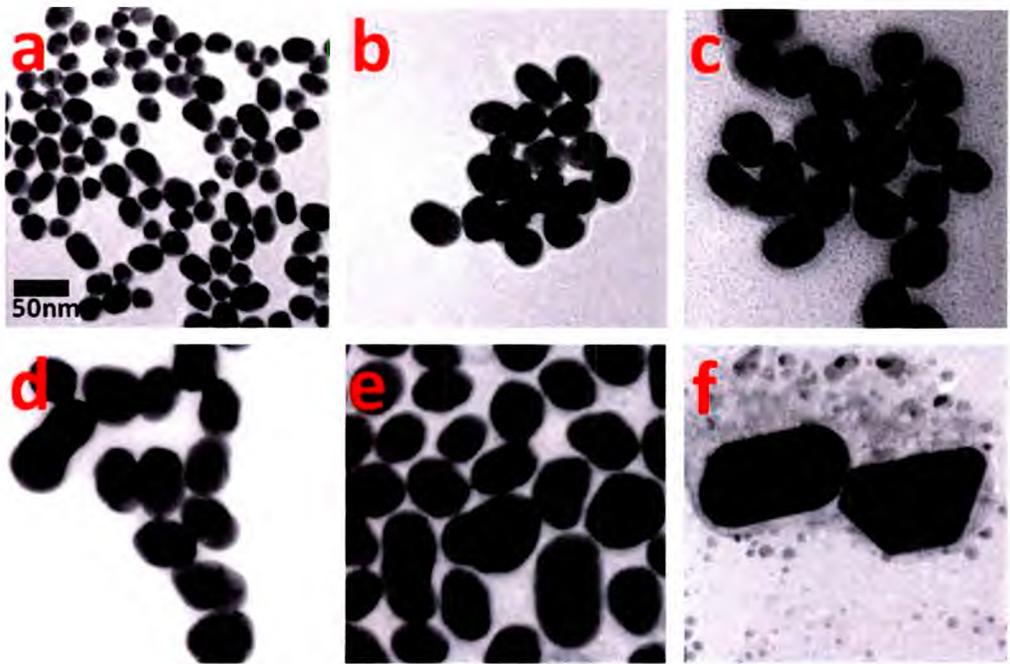


Figura 3.1 . Imágenes TEM de NPs de Au sintetizadas en diferentes condiciones experimentales, variando la concentración del estabilizante con la concentración del precursor constante ($2,5 \times 10^{-4} M$), donde los tamaños promedio y las relaciones precursor: estabilizante son: a) 20 nm (1:3); b) 30 nm (1:2,5); c) 40 nm (1:2); d) 50 nm (1:1,4); e) 70 nm (1:1,15) y f) 110 nm (1:1). La barra de tamaño es 50 nm para todas las imágenes.

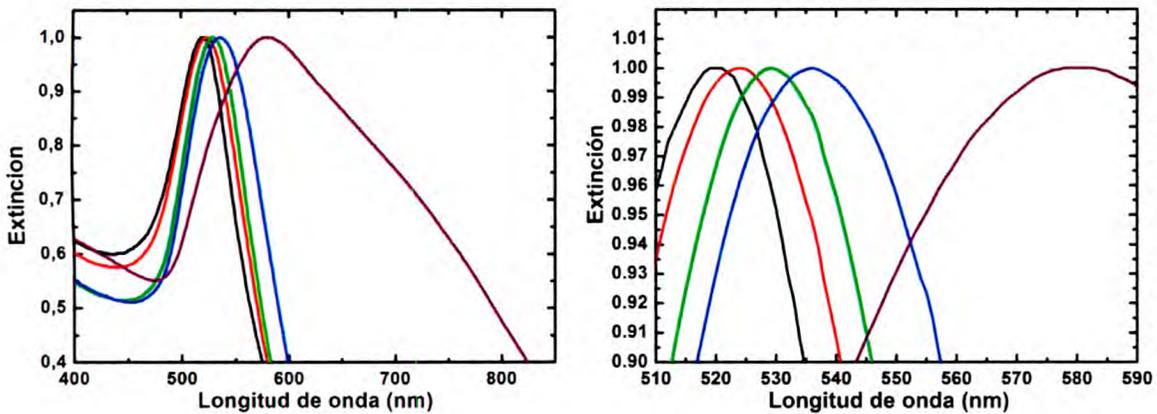


Figura 3.2 . Espectros de extinción de las NPs de Au sintetizadas en diferentes condiciones experimentales (datos de NPs presentadas en **figura 3.1**), donde los tamaños promedio son: 20 nm (negro), 30 nm (roja), 40 nm (verde), 50 nm (azul) y 110 nm (violeta).

3.3 Propiedades ópticas de las nanovarillas

La respuesta espectral de los sistemas coloidales, más específicamente en NPs de metales nobles, depende fuertemente del tamaño de las NPs. Así, como se muestra en la **sección 3.2** las NPs grandes presentan espectros desplazados hacia longitudes de onda mayores e incluso aparecen bandas plasmónicas correspondientes a resonancias de órdenes superiores (cuadripolares, octapolares, etc.). Otro factor de gran importancia y en el que la comunidad científica ha trabajado exhaustivamente, ha sido la variación de las propiedades ópticas con la forma de las NPs. Es así como diferentes métodos de síntesis tanto químicos como litográficos se han utilizado en los últimos años.² Una de las morfologías que mayor atención ha despertado es la de las llamadas nanovarillas (NPs esféricas del tipo prolato). Cuando la luz interacciona con estas partículas elongadas ellas poseen la característica de contar con dos resonancias plasmónicas resueltas espectralmente, la *resonancia plasmónica transversal* donde el campo eléctrico es paralelo al eje menor de la NP y la *resonancia plasmónica longitudinal* cuando el campo eléctrico es paralelo al eje mayor de la NP (**figura 3.3**).

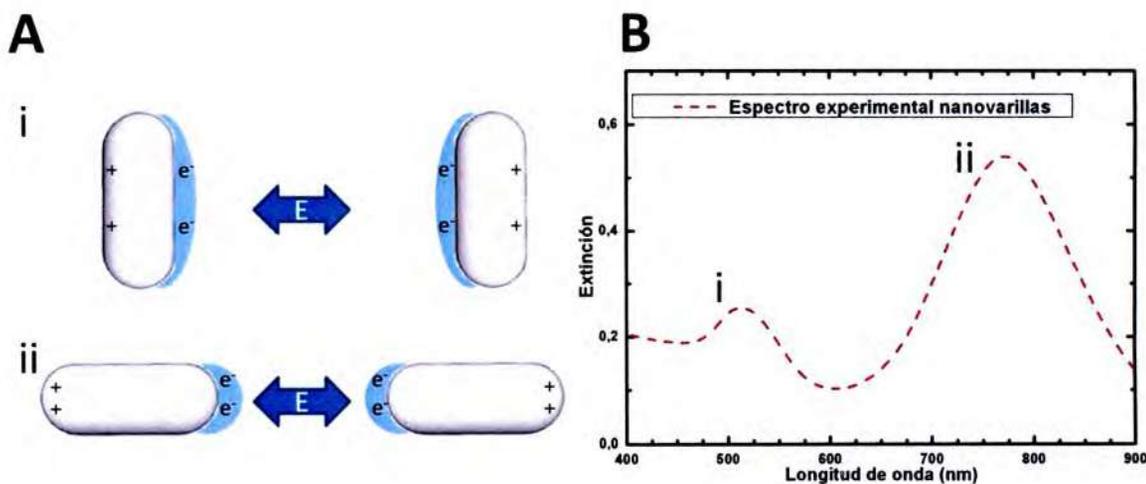


Figura 3.3 . A) Representación gráfica de los modos del plasmón localizado i) transversal y ii) longitudinal de nanovarillas. B) Espectro de extinción experimental de nanovarillas de Au conteniendo ambas componentes.

La componente de resonancia longitudinal se encuentra desplazada batocrómicamente respecto a la resonancia transversal y la energía de resonancia es

fuertemente dependiente de factores geométricos. En la aproximación cuasi-electrostática se puede describir el comportamiento de esferoides mediante la modificación de la ecuación de las esferas, incluyendo un factor χ .

Considerando la **ecuación (2.25)**:

$$\alpha = vol \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon - \chi \epsilon_m} \right) \quad (3.1)$$

Para un elipsoide prolato como un ejemplo similar a las nanovarillas se tiene:

$$\alpha = vol \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{3\epsilon_m + 3L_i(\epsilon - \epsilon_m)} \right) \quad (3.2)$$

donde en L_i están comprendidas las características geométricas del elipsoide. En el caso del prolato dos de sus ejes son equivalentes, así dos factores L_i son iguales. Además se debe cumplir que $L_1 + L_2 + L_3 = 1$.

$$L_1 = \frac{1-e^2}{e^2} \left(-1 + \frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} \right) \quad \text{con} \quad e^2 = 1 - \frac{\text{eje menor}^2}{\text{eje mayor}^2} \quad (3.3)$$

donde e es la excentricidad del esferoide, asociada con la relación entre los ejes (**ecuación 3.3**) $e^2 = 1 - (1/\text{relación entre ejes})^2$. Al tener dos condiciones de resonancia diferentes, aparecen dos modos que son fuertemente dependientes de la relación de aspecto de la NPs.

3.4 *Efecto de nanorugosidades en las propiedades ópticas de nanopartículas de sección esférica*

En las diversas modificaciones que hemos incorporado al método de sembrado, uno de los objetivos buscados es la producción de NPs anisotrópicas en ausencia de agente surfactante. Esto es debido a que en el método tradicional, uno de los procesos más dificultosos, es la eliminación del detergente. En esa dirección se ha desarrollado un protocolo en el que una vez sintetizada una semilla, se la utiliza como molde en un baño de crecimiento donde la metaestabilidad se da mediante el agregado de iones haluros y el reductor es hidroquinona, en ausencia del detergente. En la **figura 3.4** se muestran las imágenes TEM de NPs sintetizadas utilizando este protocolo donde las

diferentes NPs fueron sintetizadas mediante el crecimiento de las NPs en etapas. Por ejemplo las NPs de la **figura 3.4a** son utilizadas como semillas para formar las NPs de la **figura 3.4b**, y así sucesivamente.

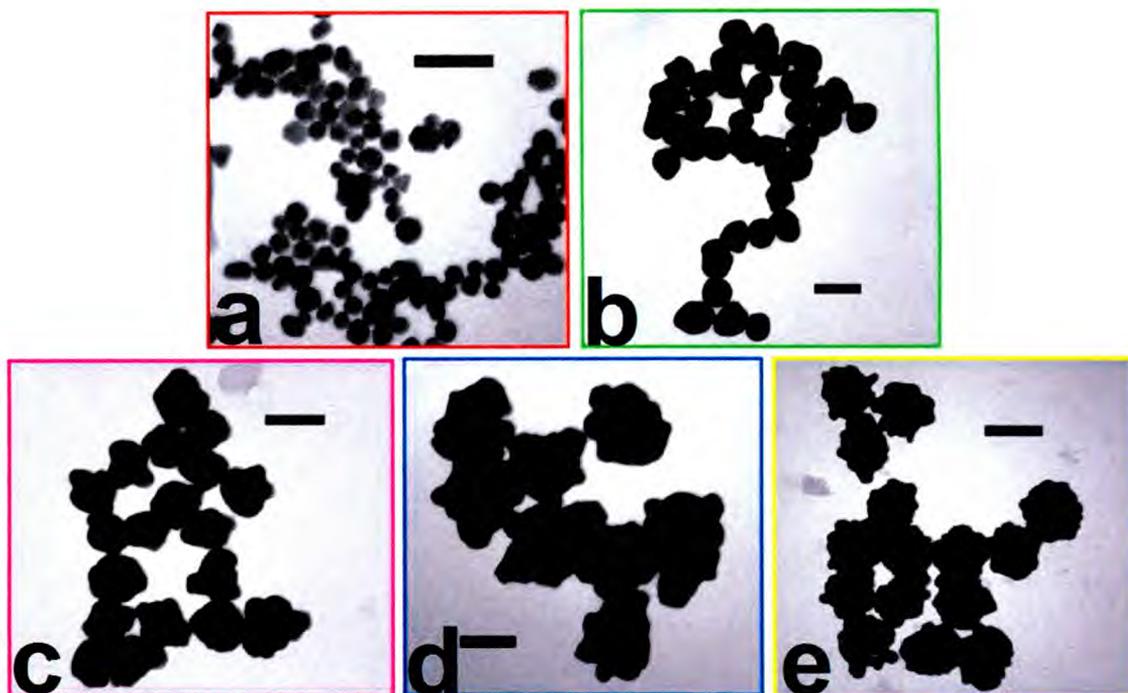


Figura 3.4 . Imágenes TEM de NPs de oro crecidas en baños de crecimientos con HAuCl_4 0,00675 mM, HAc 2 mM, KBr 2 mM y H_2Q 0,025 mM mediante la implementación de siembras sucesivas partiendo de semillas de 7 nm. La escala de la barra es 100 nm para todas las imágenes salvo en e) donde es 200 nm.

Una de las características destacadas en las NPs de la **figura 3.4** es que a medida que el tamaño aumenta, su sección eficaz continúa siendo esférica hasta una instancia donde aparecen protuberancias o rugosidades en la superficie. Es decir se aleja de la morfología de una esfera ideal.

En la **figura 3.5** se muestran imágenes SEM de estas partículas donde puede observarse la topología 3D de la superficie de las NPs, evidenciando claramente la presencia de estas protuberancias.

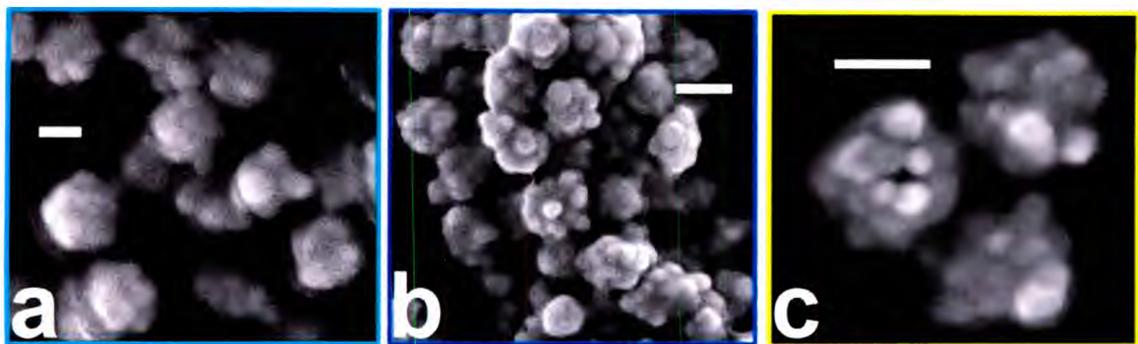


Figura 3.5 . Imágenes SEM de NPs de oro de la **figura 3.4**. La escala de la barra es 50 nm en a) y 100 nm en b) y c).

Mediante el análisis estadístico de las imágenes TEM y SEM se determinan los tamaños medios de las NPs siendo para la **figura 3.4a** (27 nm), **3.4b** (60 nm), **3.4c** (80 nm), **3.5a** (110 nm), **3.4d** y **3.5b** (140 nm), **3.4e** y **3.5c** (200 nm). La información del tamaño medio fue utilizada en el modelado electrodinámico de estas NPs. El modelado de la rugosidad superficial, se realiza mediante el agregado, a una esfera perfecta de un cierto número de hemielipsoides de tamaño y relación de ejes aleatorio, basado en lo observado en las imágenes de microscopía electrónica. Por ejemplo, para la NP mostrada en la figura 5a, el tamaño promedio de las protuberancias fue 20 nm.

Los espectros de extinción experimentales y modelados para esta serie de NPs se muestra en la **figura 3.6**, donde el panel superior muestra los espectros modelados de las esferas de los tamaños mencionados, el panel central corresponde a los espectros experimentales y en el panel inferior, se muestran los espectros de extinción modelados para las NPs rugosas, que por su similitud con la fruta, han sido llamados "nanomoras".

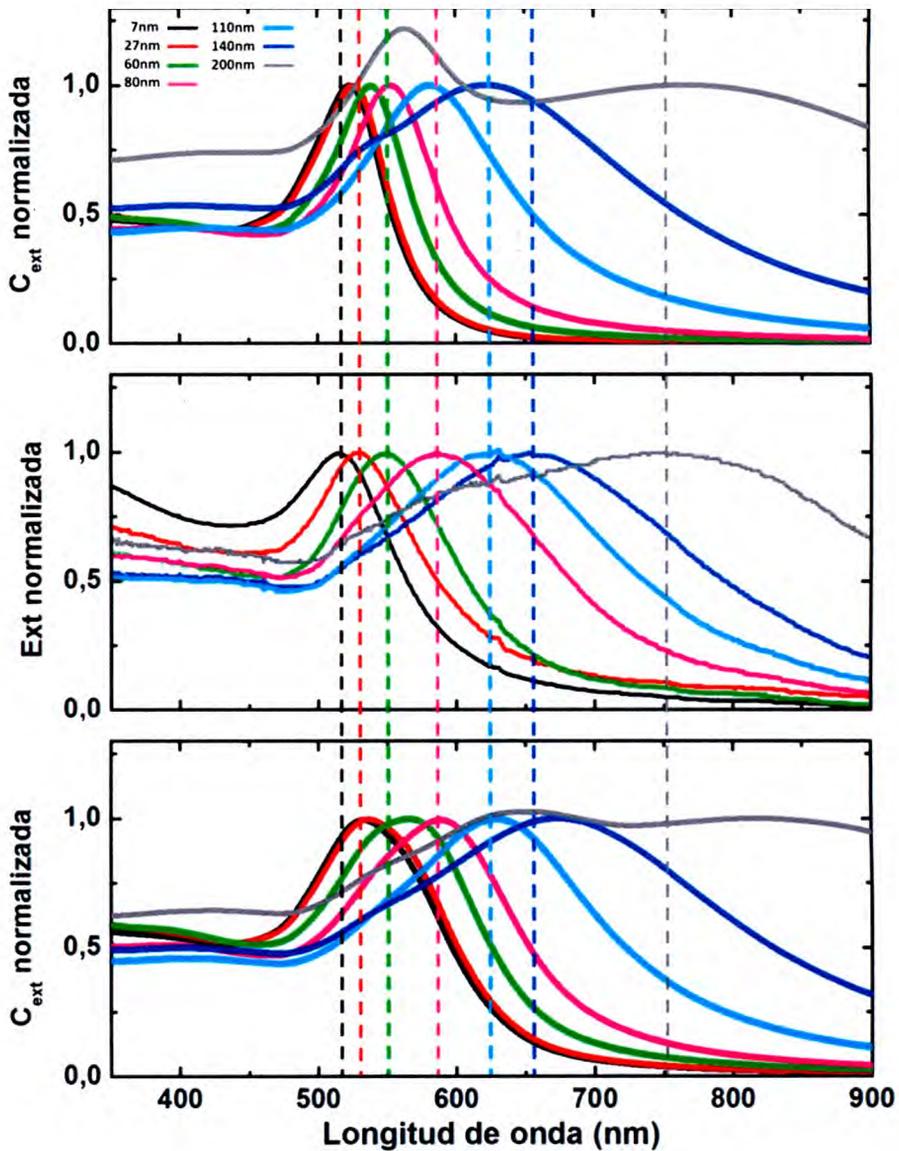


Figura 3.6 . Espectros de extinción experimentales y modelados para NPs de los tamaños obtenidos del análisis estadístico **Panel superior** Espectros de extinción modelados para NPs esféricas. **Panel central** Espectros de extinción experimentales (normalizados) de NP de distintos tamaños sintetizadas por el método de sembrado. **Panel inferior** Espectros modelados agregando nanorugosidades a las nanoesferas. Los colores de los espectros coinciden con los de las imágenes TEM y SEM de las **figuras 3.4 y 3.5**. Las líneas verticales punteadas indica la longitud de onda del máximo de extinción experimental para cada tamaño.

En los espectros de las partículas de tamaños pequeños (espectros negros y rojos), se observa que la forma y el máximo del espectro de extinción, coincide con el de una esfera. Este hecho puede comprenderse debido a que para esos tamaños, las NPs son similares a las esferas (**figura 3.4**). Sin embargo, para los tamaños intermedios (espectros verdes, magenta, cian y azul), los espectros experimentales coinciden de manera notoria con los espectros modelados para las "nanomoras". Los espectros de NPs medianas y grandes no pueden ser descriptos simplemente por NPs esféricas. Para las partículas de mayor tamaño, la correlación no es tan buena, posiblemente por la aparición de resonancias de mayor orden.

Generalmente en los factores que modifican las propiedades ópticas de NPs se mencionan: la naturaleza de metal, el tamaño, la forma de la NP y el medio en el que está inmersa. La nanorugosidad de una NP no es considerada, pero como puede observarse, altera fuertemente el espectro de extinción de las NPs (**figura 3.6**).

Para profundizar el presente análisis se realizaron cálculos utilizando DDA, donde para NPs de 110 nm se modificó la superficie con diferentes cantidades de rugosidades (**figura 3.7**). En el panel de la izquierda en la **figura 3.7**, se muestra el espectro de extinción simulado cuando la superficie tiene entre 1 y 1000 rugosidades, observándose claramente un corrimiento en la longitud de onda del máximo de extinción. Este cambio es graficado en el panel (b) del máximo de extinción en función del número de protuberancias en la superficie. En la parte inferior de ese panel se muestran las secciones transversales de 4 puntos de la gráfica. En el comportamiento observado, el corrimiento del máximo de extinción es escalonado, primero hay un gran corrimiento en la longitud de onda del máximo (entre 10 y 15 protuberancias). Luego el corrimiento es menos abrupto llegando a casi 60 nm con respecto a la esfera perfecta para la nanoestructura con 100 rugosidades. Al continuar incrementando la densidad superficial de defectos, el máximo de extinción comienza a correrse hipsocrómicamente, para 1000 protuberancias, el corrimiento se ha reducido a 30 nm. Este comportamiento puede ser entendido considerando que al aumentar el número de protuberancias se aumenta la rugosidad superficial, sin embargo cuando se supera un determinado número de protuberancias la rugosidad disminuye y se observa el corrimiento hipsocrómico.

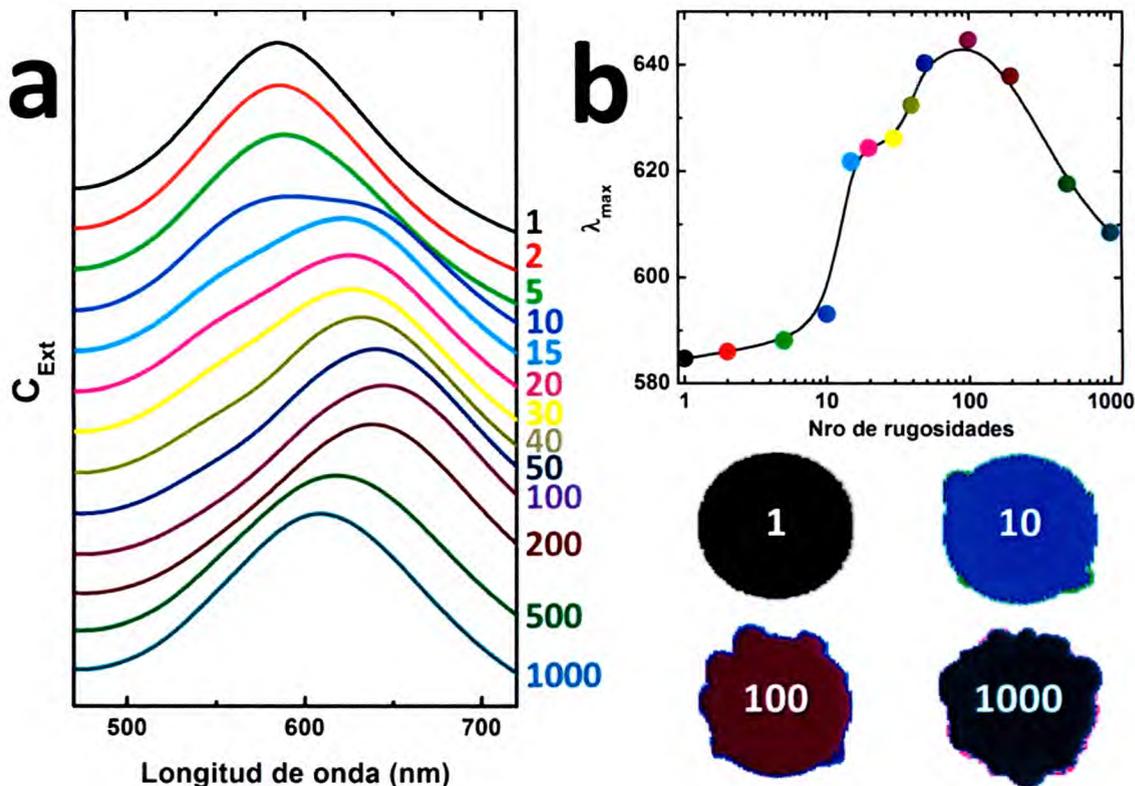


Figura 3.7 . Espectro de extinción modelados para NPs con diferente cantidad de rugosidades. a) Espectros de extinción modelados para NPs con diferente cantidad de rugosidades, los números indican la cantidad de rugosidades. b) Variación del máximo de extinción en función del número de protuberancias y las secciones transversales para algunos de estas situaciones.

3.5 *Nanopartículas anisotrópicas*

Si bien se ha estudiado ampliamente el efecto que tiene la modificación de las condiciones experimentales en el método de crecimiento mediado por semillas como por ejemplo, la concentración de estabilizante, la concentración de aditivos, etc., el rol de las características morfológicas (tamaño) de las semillas utilizadas en la morfología resultante de las NPs, es un aspecto escasamente estudiado.

A fin de estudiar este aspecto es necesario mantener todas las condiciones experimentales (composición del baño de crecimiento y concentración de las especies presentes), y la concentración de semillas en el baño de crecimiento constantes y modificar sólo el tiempo de envejecimiento (que es proporcional al tamaño) de las

semillas. Para ello se modificó el protocolo estándar utilizado por El Sayed⁸ mediante el agregado de un segundo reductor (ácido ascórbico) en la etapa de la síntesis de las "semillas". Este reductor débil se seleccionó ya que no produce formación de nuevas NPs mediante la reducción de Au^{3+} a Au^0 , su poder reductor está asociado con la reducción de iones Au^{3+} a Au^+ . El ión Au^+ se adsorbe sobre la superficie de las semillas incipientes y luego el ácido ascórbico puede reducir el Au^+ adsorbido a Au^0 , produciendo el crecimiento de las semillas. El efecto resultante es que una vez sintetizadas las semillas en presencia de los dos reductores, las semillas aumentan su tamaño a costa del Au^{+3} remanente en la solución.

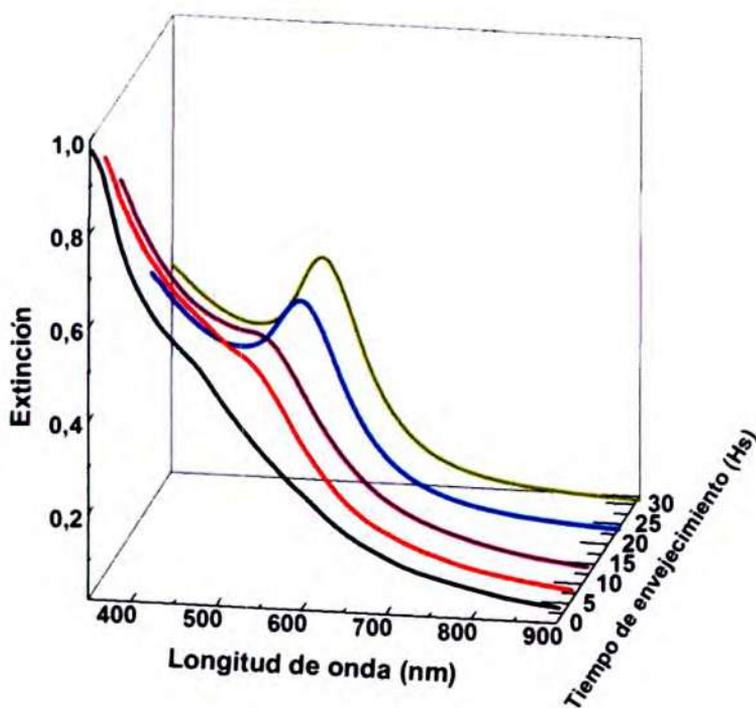


Figura 3.8 . Espectros de extinción a diferentes tiempos de envejecimiento de una solución de semillas.

A medida que aumenta el tiempo de envejecimiento de las semillas (tiempo desde que son sintetizadas hasta su empleo como molde), se observan cambios espectrales compatibles con un aumento en el tamaño (**figura 3.8**). Como se observa en los espectros de las semillas a tiempos de envejecimiento cortos presentan una caída exponencial en la extinción (espectros negro y rojo de la **figura 3.8**), sin embargo a medida que transcurre el tiempo de envejecimiento, comienza a aparecer la banda de resonancia plasmónica del Au, característica de esferas a $\lambda = 520$ nm.

El aumento del tamaño promedio de las semillas, se corroboró con imágenes de microscopía TEM (**figura 3.9**), donde se observa que a mayor tiempo de envejecimiento, existe un claro aumento en el tamaño promedio de las semillas. La evolución del tamaño medio de las semillas se muestra en el panel inferior de la **figura 3.9**. Cuando el tiempo de envejecimiento es 20 a 30 minutos, las semillas tienen tamaños cercanos a 2 nm y cuando el tiempo de envejecimiento es mayor que 10 horas, las semillas tienen un diámetro promedio de 8 nm.

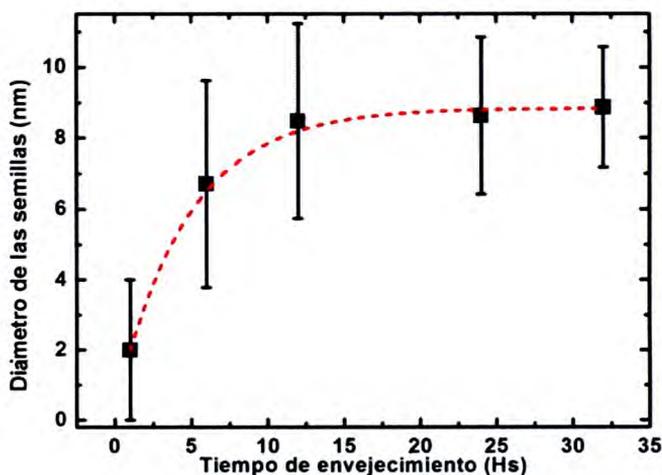
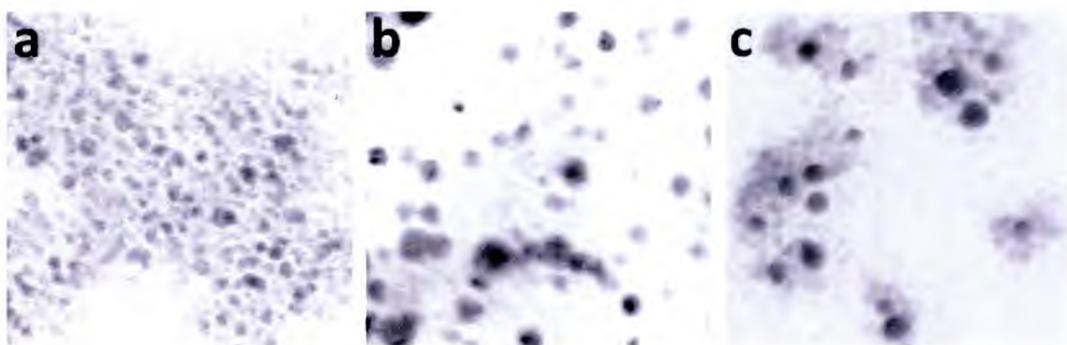


Figura 3.9 . Imágenes TEM de 100 nm x 100 nm de semillas a diferentes tiempos de envejecimiento a)1, b) 12 y c) 24 horas. d) evolución del diámetros de las semillas en base a los datos estadísticos de las imágenes TEM. En línea roja punteada se muestra el ajuste de los datos experimentales.

La evolución espectral observada en la **figura 3.8** es consistente con la existencia de semillas muy pequeñas (2 nm) a tiempos cortos y la de semillas de mayor tamaño a medida que transcurre el tiempo.

Para partículas que tienen un tamaño mucho menor al recorrido libre medio del electrón en el metal masivo, la constante dieléctrica, particularmente su parte imaginaria tiene una dependencia no solo con la frecuencia ω , sino también con el tamaño. A medida que la partícula es más pequeña, la parte imaginaria de ϵ aumenta, ya que γ aumenta. En la expresión

$$\gamma = \gamma_0 + A \frac{v_F}{L_{ef}} \quad (3.4)$$

el segundo término supera el primero si L_{ef} se hace pequeño.

El ancho a la media altura, *FWHM* (full width at half maximum) del máximo de la resonancia plasmónica se puede escribir como:

$$FWHM = \frac{2\epsilon''}{\sqrt{\left(\frac{\partial\epsilon'}{\partial\omega}\right)^2 + \left(\frac{\partial\epsilon''}{\partial\omega}\right)^2}} \quad (3.5)$$

Si $\epsilon'' \ll \epsilon'$ lo que ocurre normalmente para ω en el visible, la **ecuación 3.5**, se puede aproximar a

$$FWHM = \frac{2\epsilon''}{\frac{\partial\epsilon'}{\partial\omega}} \quad (3.6)$$

Este hecho implica que el *FWHM* aumenta cuando ϵ'' aumenta, lo que ocurre cuando γ se incrementa como consecuencia de la disminución del tamaño de la partícula. En el oro a $\lambda < 500 \text{ nm}$ se encuentran también las transiciones inter-bandas, que se manifiestan con una fuerte absorción en este rango espectral.

Por lo tanto, el fuerte ensanchamiento de la resonancia plasmónica hace que para NPs muy pequeñas no se pueda ser observada (está enmascarada por la absorción de las transiciones inter-bandas). Sólo cuando el tamaño de la partícula supera un diámetro promedio crítico (alrededor de 5 nm), el máximo es ligeramente discernible como una banda ancha superpuesta con las transiciones inter-bandas en el rango de 500 nm (**figura 3.8**). Nótese así mismo, que el *FWHM* tiende a disminuir a medida que el tamaño aumenta.

Estas observaciones espectrales constituyen otra evidencia que corrobora el hecho de que dependiendo del tiempo de envejecimiento, es posible el control del tamaño promedio de las semillas.

3.5.1 Rol del tiempo de envejecimiento de las semillas en la morfología final de las nanopartículas

Como se mencionó anteriormente, en el método de sembrado hay un aspecto que debe jugar un rol determinante en la morfología final de las NPs, y es el de las características de las semillas. Son pocos los trabajos donde esta variable es considerada.

La evolución temporal del tamaño de las semillas permite extender el método de sembrado a la obtención de NPs de diferentes morfologías con relativamente alto rendimiento. Este aspecto deberá tener también en cuenta las caras cristalinas en la estructura de la semilla, sin embargo este estudio va más allá de nuestras posibilidades experimentales, por lo que nos centraremos en estudiar las propiedades ópticas de la variedad de morfologías que se pueden obtener, cambiando el tiempo de envejecimiento (o tamaño medio) de las semillas precursoras.

La gran variedad de NPs que han podido ser obtenidas cambiando sólo esta variable se observa en la **figura 3.10**. Dependiendo del tiempo de envejecimiento de las semillas utilizadas, tanto la respuesta espectral como la morfología de las NPs observadas en microscopía TEM, son diferentes. Nótese que en todos los experimentos efectuados se mantuvo constante la composición del baño metaestable y el tiempo de reacción (crecimiento de las NPs anisotrópicas). La concentración del precursor metálico $5 \times 10^{-4} \text{M}$ HAuCl_4 , $5,5 \times 10^{-4} \text{M}$ ácido ascórbico, $0,1 \text{M}$ CTAB y $1 \times 10^{-4} \text{M}$ AgNO_3 . En todos los casos se adicionó $0,012 \text{mL}$ de solución de semillas cada 10mL de solución de crecimiento. En ninguno de los casos analizados, se observó la presencia de una única morfología final, más bien se obtuvieron mezclas de NPs de diferentes formas. Aunque en algunos casos, la abundancia relativa de alguna de las morfologías presentes, superaba ampliamente a las restantes.

Esta característica indica que las NPs que se obtienen en cada experimento, poseen diferente morfología, como se evidencia en las imágenes TEM correspondientes (**figura 3.10**). En las muestras donde se emplearon semillas de 1, 6 y 12 horas de envejecimiento (**figura 3.10 a-c**), las NPs resultantes tienen una forma semejante a los prolatos (dos ejes menores y un eje mayor). La respuesta espectral de este tipo de NPs es bastante diferente al de una NP esférica. En este tipo de NPs en forma de cigarro, dos bandas plasmónicas están presentes, una a longitudes de onda cortas (~520 nm) dado por la oscilación de electrones respecto al eje menor de la NP (resonancia transversal), y otra a longitudes de onda mayores, debido a la resonancia longitudinal (**ver sección 3.3**). El modo longitudinal que es altamente sensible a la relación de longitud entre los ejes de la NP y también a la sección transversal (circular, cuadrada, etc.) de la NP, puede ser sintonizado en un amplio intervalo de longitudes de onda.

Como se observa en la **figura 3.10a, b y c** la banda de plasmón longitudinal está alrededor de 800 nm y su intensidad de extinción es mayor que la banda transversal la cual se encuentra en el intervalo de 500-550 nm. Esta información espectral indica que en estas muestras se tienen predominantemente NPs elongadas. Aunque los perfiles de extinción de los espectros a, b y c son similares, las partículas que están presentes en cada muestra son morfológicamente diferentes. La razón de la similitud entre espectros es que nanovarillas, "nanohuesos" y "nanobarras" con tamaños similares, poseen espectros de extinción con las bandas de extinción en la simulación (línea de trazos y puntos en la **figura 3.10 (a, b y c)**, y línea de trazos en la **figura 3.10 c**) que son sintonizables en la misma zona espectral, ya que al tener simetría cilíndrica, las tres morfologías poseen resonancias transversales y longitudinales.

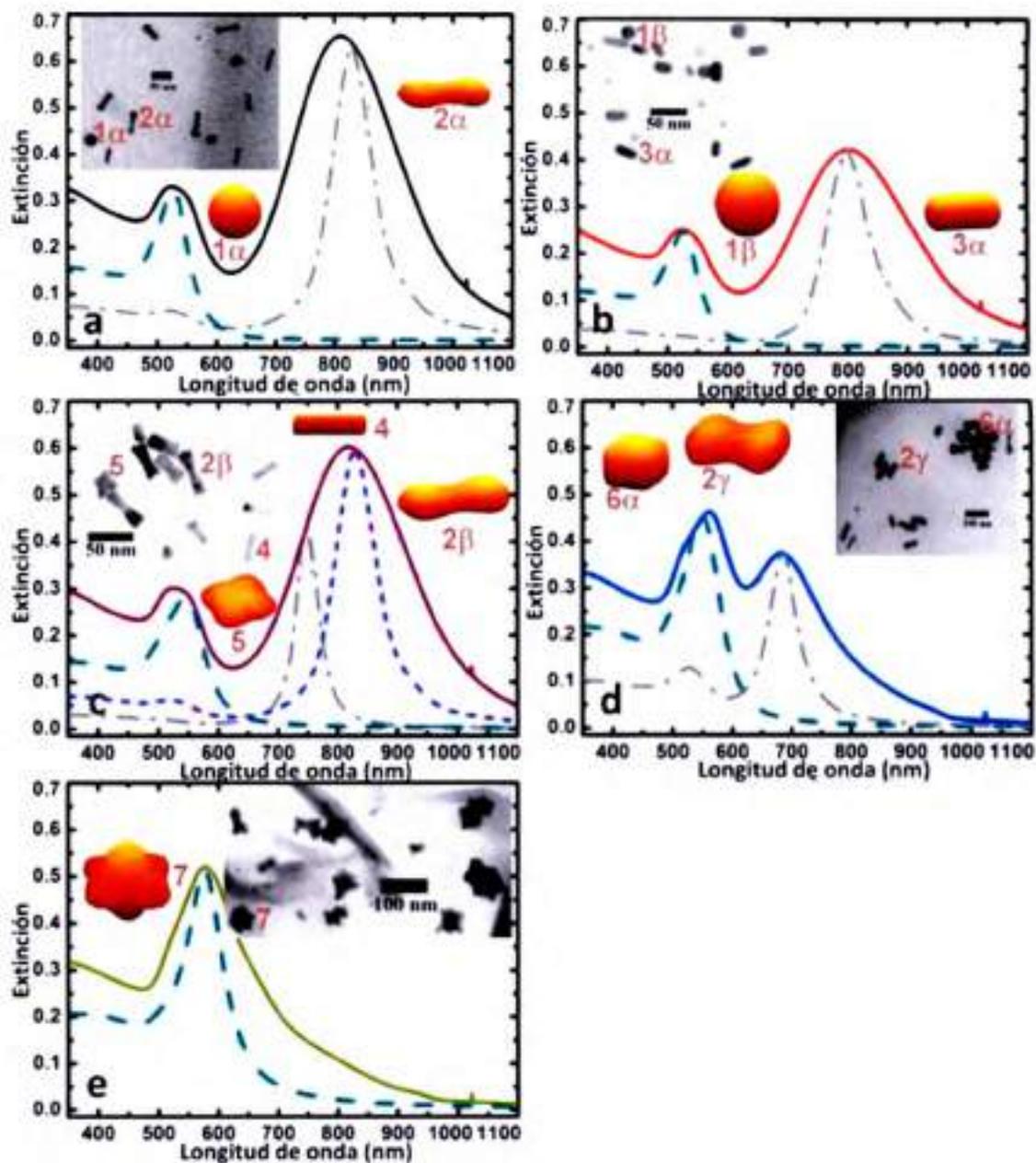


Figura 3.10 . Espectros de extinción (líneas continuas) e imágenes TEM las NPs sintetizadas con *tiempo de crecimiento* de 30 minutos, utilizando semillas a diferentes tiempos de envejecimiento. a)1, b)6, c)12, d) 24 y e) 32 horas de envejecimiento. En los espectros, las líneas de trazos y punteadas corresponden a los espectros de extinción modelados utilizando DDA, para cada una de las morfologías mostradas. Los números de cada morfología se corresponden con las dimensiones informadas en la **tabla 1**.

En la muestra donde se utilizaron semillas de 24 horas de envejecimiento (**figura 3.10d**) los espectros muestran dos resonancias de plasmón y también un hombro

alrededor de 510 nm, debido a la resonancia del plasmón transversal en los "nanomanies". En las muestras donde se emplean semillas de mayor tamaño, bandas plasmónicas con mayor intensidad se encuentran a longitudes de onda cortas, evidenciando la presencia de NPs con relación entre los eje pequeña (cercanas a 1). Por ejemplo, en la muestra donde se utilizaron semillas con 32 horas de envejecimiento (**figura 3.10e**), las NPs obtenidas a los 30 minutos de tiempo de crecimiento fueron "multipods", mientras que otras fueron altamente irregulares. Los "multipods" son partículas anisotrópicas que tienen sección transversal cuasi-esférica por lo que sus espectros son similares a los de una esfera de volumen equivalente, pero con la posición de la banda plasmónica desplazada hacia longitudes de onda mayores (578 nm). Del análisis global de las NPs obtenidas para las diferentes muestras, se puede decir que la tendencia observada consiste en que al utilizar semillas más grandes se obtendrán NPs de mayor tamaño y con menor relación entre los ejes, mientras que resultarán partículas más irregulares, al menos a los 30 minutos de crecimiento.

Aunque la morfología final de las NPs que se observa en las imágenes TEM para cada condición experimental es consistente con los espectros de extinción, un análisis más detallado y riguroso es necesario, por lo que se efectuaron cálculos de modelado de los espectros de extinción de las NPs a partir de las dimensiones y morfología 2D de las NPs.

Debido a que no se disponía de una imagen 3D de las NPs, la ejecución del tratamiento de modelado representó un desafío. Por ejemplo en una NP elongada, no puede discernirse mediante una imagen 2D, si la sección transversal es circular, cuadrada u octogonal. Por lo tanto, se efectuaron cálculos con distintas secciones transversales hasta obtener un acuerdo con los resultados experimentales. Los espectros calculados en todas las muestras se realizaron considerando un tamaño y forma de partícula promedio proveniente del análisis de las imágenes TEM. Así, utilizando la información 2D de las imágenes TEM y combinando con la información de los espectros simulados de partículas con diferente sección transversal, se pudieron determinar algunos rasgos de la morfología 3D de las partículas.

En la **tabla 1** se resumen los parámetros utilizados para el modelado de los espectros experimentales. Cuando se utilizan semillas de 1 hora de envejecimiento, las NPs obtenidas son principalmente nanohuesos de sección esférica con ejes de 12 y 50

nm. El subproducto observado consiste en esferas de 25 nm de diámetro. Para semillas de 3 horas de envejecimiento, los productos obtenidos son nanovarillas de 10 nm de eje menor y relación entre los ejes de 3,9 y en menor cantidad, esferas de 21 nm. En cada muestra, hay un buen acuerdo entre el espectro experimental y el calculado. En la **figura 3.10c** las NPs obtenidas son nanohuesos de 14x52 nm, barras y partículas con relación entre los ejes pequeña y cuatro salientes (tetrámeros). Para semillas con 24 horas de envejecimiento se obtienen nanomanies y cubos redondeados de 43 nm de lado. Partículas irregulares grandes similares a nanoestrellas, son obtenidas cuando se utilizan semillas con 32 horas de envejecimiento. Para su modelado se consideraron NPs con seis protuberancias, con un diámetro medio de 75 nm.

En la **figura 3.11** se muestran los espectros de extinción experimentales y calculados (**a-e**) y las imágenes TEM (**f-j**) de los productos finales de la síntesis obtenidas donde se utilizan semillas envejecidas diferentes tiempos. Si las semillas utilizadas tienen una hora de envejecimiento se obtienen altos rendimientos del producto más ampliamente obtenido las nanovarillas además de algunas esferas (subproducto) (**figura 11a y f**). Este debe ser el resultado esperado del método sintético y en literatura las modificaciones experimentales se basan en este punto. Sin embargo, cuando se utilizan semillas de mayor tamaño, los resultados cambian sustancialmente. Cuando el tiempo de envejecimiento de las semillas utilizadas es 6 horas, el espectro de los productos obtenidos tiene dos picos ubicados a $\lambda \approx 520$ y $\lambda \approx 750$ nm (**figura 3.11b**) y a longitud de onda mayor alrededor de $\lambda \approx 930$ nm, donde se observa la presencia de un hombro que corresponde a "nanohuesos" de alta relación de aspecto (en las NPs de la imagen TEM como 2 δ **figura 3.11g**).

Tabla 1 . Parámetros morfológicos, considerados en el modelado electrodinámico para las diferentes partículas de las muestras.

Morfología	Muestra en la que se encuentra		Parámetros geométricos			
Esferas	3.10a	1 α	Diámetro	25 nm		
	3.10b	1 β		21 nm		
	3.11a	1 γ		22 nm		
Huesos	3.10a	2 α	Eje menor	12 nm	Eje mayor	50 nm
	3.10c	2 β		14 nm		52 nm
	3.10d	2 γ		30 nm		60 nm
	3.11b	2 δ		8 nm		57 nm
	3.11c	2 ϵ		15 nm		51 nm
Varillas	3.10b	3 α		10 nm		39 nm
	3.11a	3 β		12 nm		40 nm
	3.11d	3 γ		17 nm		60 nm
Barras	3.10c	4		8 nm		40 nm
Tetrámeros	3.10c	5	Longitud de lado promedio	19 nm		
Cubos de bordes redondeados	3.10d, 3.11d	6 α		43 nm		
	3.11b, 3.11c	6 β		20 nm		
	3.11d	6 γ		51 nm		
Partículas irregulares	3.10e	7		75 nm		
Barras con bordes redondeados	3.11b	8 α	Eje menor	20 nm	Eje mayor	60 nm
	3.11d	8 β		30 nm		60 nm

El espectro de extinción calculado para este tipo de NPs se muestra en el panel b de la figura 11 en línea de trazos cortos, con el máximo a 950 nm y un valor apreciable de *FWHM*. La banda centrada a 750 nm puede explicarse en base a la presencia de "nanobarras" (8 α) de relación entre ejes cercana a 3 (las dimensiones del eje menor

oscilan entre los 18 a 22 nm). Finalmente el pico a $\lambda=540$ nm corresponde a pequeños nanocubos de 20 nm con bordes redondeados (6β) de 20 nm.

En la muestra donde se utilizaron semillas con 12 horas de envejecimiento (**figura 3.11c y h**), existe un claro aumento de la cantidad de nanocubos obtenidos, respecto a las muestras con semillas de menor tamaño promedio. Estos cubos tienen los bordes redondeados y son de tamaños similares a los anteriormente descritos (20 nm de lado).

La otra morfología de NPs presente en esta muestra son los "nanohuesos", pero en este caso con menor relación entre ejes (15 x 51 nm). El rendimiento de los nanohuesos es muy bueno, siendo la morfología predominante en esta muestra. Cuando las semillas fueron envejecidas durante 24 horas (**figura 3.11d e i**), el espectro tiene una banda de extinción entre 500 y 550 nm y dos hombros a aproximadamente $\lambda=630$ y 760 nm. En este caso, el ajuste de los espectros con cálculos electrodinámicos utilizando el tamaño promedio de las diferentes formas de las NPs ("varillas" (3γ), cubos con bordes redondeados (6α) y las barras con borde redondeado (8β)), es muy bueno (**Figura 3.11d**: línea de trazos cortos, trazos largos y trazos con puntos, respectivamente). En la **figura 3.11i** puede observarse la ausencia de "nanohuesos" y prácticamente todas las NPs exhiben bordes redondeados con relaciones entre los ejes chicas. Finalmente, semillas de 32 horas de envejecimiento conducen a esferas y principalmente nanocubos de bordes redondeados, con una pequeña población de "nanobarras" con relación entre los ejes entre 1-2 (**figura 3.11**). En el panel e) el espectro, se evidencia un solo máximo de extinción a longitudes de onda chicas (560 nm), previsible ya que no se observan NPs con alta relación de aspecto en las imágenes TEM. Los productos finales de síntesis siguen la misma tendencia descrita en la figura 10 para tiempos de crecimiento de 30 minutos. En general, se puede concluir que cuanto más grande son las semillas utilizadas, menor es la relación de aspecto de las NPs resultantes, siendo el caso extremo alcanzado con semillas muy grandes, NPs con sección transversal esférica o cuasi-esférica.

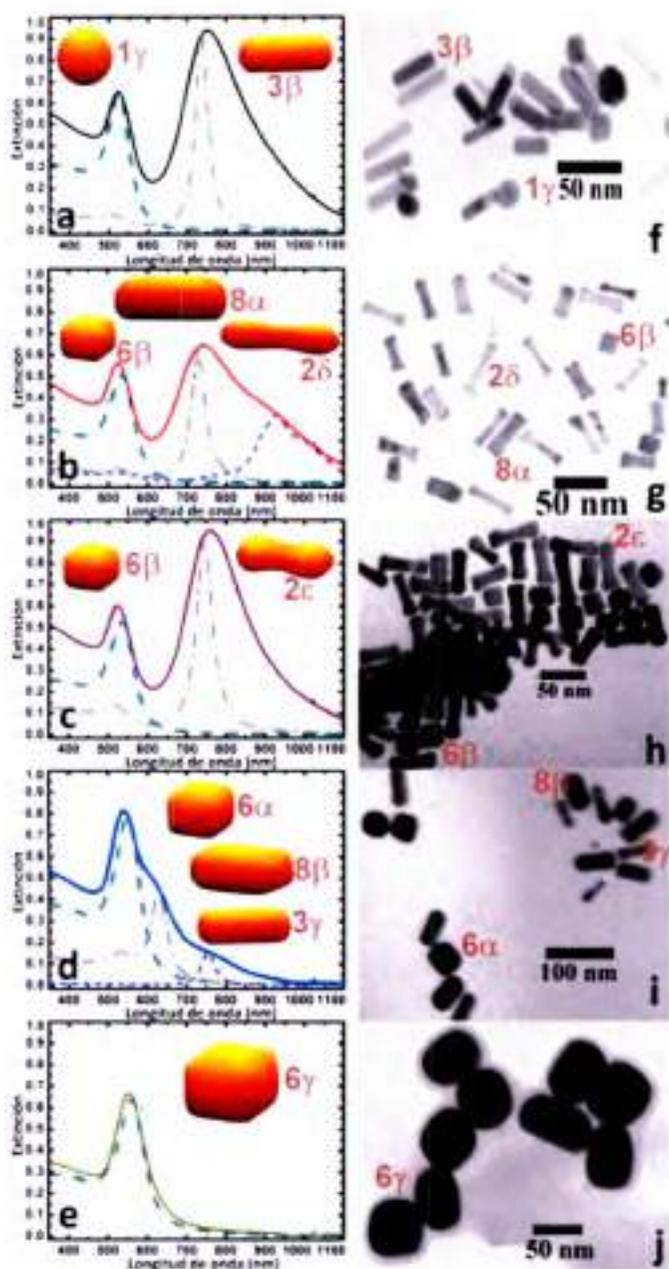


Figura 3.11 . Espectros de extinción (a-e)(líneas continuas) e imágenes TEM (f-j) de las NPs utilizando semillas obtenidas con diferentes tiempo de envejecimiento. a, f)1, b, g)6, c, h)12, d, i) 24 y e, j) 32 horas de envejecimiento, luego de **7 días** de crecimiento. En los espectros, las líneas de trazos y punteadas corresponden a los espectros de extinción modelados utilizando DDA, para cada una de las morfologías mostradas. Los números de cada morfología se corresponden con las dimensiones informadas en la **tabla 1**.

Como se ha evidenciado a lo largo de la discusión precedente, la morfología final de las NPs a un dado tiempo en el baño de crecimiento, depende críticamente del tamaño y de la morfología de las semillas precursoras. Para semillas de 6-8 nm de diámetro promedio (12 h de envejecimiento), luego de crecerlas durante 7 días en el baño metaestable, se obtuvieron tres tipos de NPs: huesos, cubos y barras.

Un análisis estadístico de las morfologías y dimensiones de las NPs obtenidas utilizando más de 350 NPs para esta muestra, se presenta en la **figura 3.12**. Un gráfico conveniente resultó al representar en las abscisas, el eje menor y en las ordenadas, el eje mayor, indicando con un símbolo la morfología final de la NP obtenida.

El primer aspecto que sobresale de este análisis es que no hay una distribución continua y homogénea en los tamaños de las NPs presentes en la muestra. Por el contrario, se observa la presencia de diferentes "grupos" (familias) de NPs morfológicamente diferentes. El primer grupo y más abundante (71,6%) corresponde a los nanohuesos. Esta morfología tiene una relación de aspecto de 3,89 ($\sigma=0,9$) con longitud del eje mayor promedio de 43 ± 6 nm y del eje menor de 11 ± 2 nm. La mediana de la relación de aspecto es 3,72 por lo que al ser similar al valor promedio, podemos decir que la dispersión en relación de aspecto es simétrica.. La segunda familia corresponde a nanocubos con longitud de lado promedio 22 ± 3 nm y representa 23,3%. Finalmente, la tercera familia corresponde a nanobarras con relación entre los ejes sensiblemente menor a la de nanohuesos ($2,1\pm 0,3$) y el tamaño del eje mayor superior 16,5 nm. Aunque su abundancia es muy baja apenas el 5,1% de la muestra son barras.

Todas estas "familias" fueron sintetizadas en el mismo baño de crecimiento bajo las mismas condiciones experimentales y a partir de semillas con igual tiempo de envejecimiento. La pregunta a responder es: ¿por qué una semilla crece para formar un hueso y otra, en las mismas condiciones crece para formar un cubo? En la literatura Xia y col. han abordado esta cuestión poniendo énfasis en la estructura de las caras cristalinas de cada semilla, considerando que la cantidad de estructuras estables cuando las NPs son pequeñas, es "finita". Por otra parte, Spalla y col. dan cuenta del efecto del tamaño de las semillas en la morfología final de los productos de síntesis. Es posible que estos dos enfoques estén de alguna manera vinculados. Pero está claro que las características de las semillas son las determinantes de la morfología de las partículas

que producen al crecer.^{17,18} En este caso, algunas semillas con determinadas características estructurales, durante el proceso de crecimiento producirán "nanohuesos" y las que tengan con otras características crecerán en nanocubos

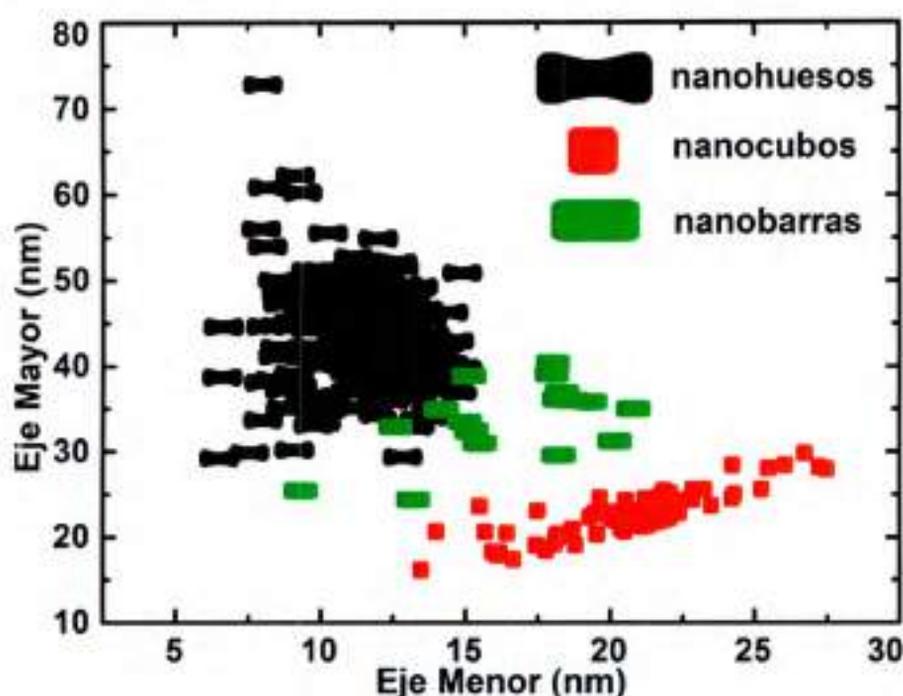


Figura 3.12 . Distribución de tamaños de más de 350 NPs sintetizadas utilizando semillas con 12 horas de envejecimiento. En rojo, verde y negro los "nanocubos", "nanobarras" y "nanohuesos", respectivamente.

En la literatura se encuentran trabajos recientes, reportando la evolución morfológica de las NPs. Por ejemplo Huang y colaboradores, han usado las nanovarillas como semillas en baños metaestables, y mediante la variación de las condiciones experimentales de crecimiento, logran armar un "árbol de evolución morfológica".¹⁹ En el mismo se postula que existen muchas "ramas" morfológicas claramente diferenciadas de tal modo que cada partícula inicial crece siguiendo alguna de estas "ramas" según las condiciones experimentales en las que se realiza el crecimiento. Por ejemplo: en una de las "ramas" la nanovarilla inicial, crece formando en las etapas intermedias "nanohuesos" y finalmente, derivando en "nanomanies". En ese caso el crecimiento fue favorecido en las puntas. En otras condiciones experimentales se logró un crecimiento anisotrópico, dando lugar a "nanobarras". En el caso del crecimiento isotrópico los productos finales de síntesis fueron partículas con formas geométricas de sección cuasi-

esférica. En este trabajo también se muestra cómo se puede lograr un cruce hacia otra "rama" morfológica, cambiando simplemente las condiciones experimentales de crecimiento.

En el estudio realizado se efectuaron experimentos estratégicamente diseñados con el objetivo de observar la evolución morfológica de las NPs y la variación de sus propiedades ópticas. Para ello, se mantuvo en oscuridad a temperatura ambiente por dos meses a los productos de síntesis del baño, con semillas envejecidas por 12 horas. La **figura 3.13** muestra las partículas que inicialmente eran "nanohuesos", han evolucionado a "nanovarillas", y las partículas en forma de cubo han crecido formando cuboctaedros. La razón de esta modificación en la forma de las NPs podría ser debida al fenómeno llamado madurado de Ostwald.²⁰ Ya que en este proceso múltiples pasos de disolución-deposición, modifica la forma de las partículas llevándolas a geometrías energéticamente más estables. Para que este proceso sea efectivo se necesita que una cierta concentración de especies donoras yceptoras de electrones (intermediarios redox), se encuentren disueltas en la solución, además de otros factores como el pH, ya que también afecta el proceso. Todas ellas son condiciones que pueden ser controladas en los baños de crecimiento del método del sembrado. Además, las partículas obtenidas tienen formas geométricas bien definidas caras cristalinas lo cual es una característica distintiva de las partículas optimizadas vía el madurado de Ostwald.

Estos cambios morfológicos están asociados con grandes cambios espectrales, como puede observarse en la **figura 3.13** panel c, al variar la relación de intensidad entre las bandas, y la longitud de onda del máximo de extinción. La banda longitudinal a $\lambda \approx 770 \text{ nm}$ se desplaza hipsocrómicamente hasta $\lambda \approx 690 \text{ nm}$, ya que los "nanohuesos" iniciales tienen una relación de aspecto mayor que las "nanovarillas". Mientras que la banda ubicada a $\lambda = 530 \text{ nm}$ se corre a $\lambda = 550 \text{ nm}$ y aumenta su intensidad, mostrando el aumento del tamaño de las partículas con relación de aspecto baja. En el panel d) de la **figura 3.13** puede observarse la distribución de tamaños de las partículas de la muestra a los 7 días (puntos negros) y a los 2 meses de sintetizadas (puntos rojos). De este modo, se observa claramente el aumento de las dimensiones de las partículas, por ejemplo los nanocubos cuyo tamaño medio eran de 22 nm, crecen formando cuboctaedros de tamaño medio de $39 \pm 8 \text{ nm}$. En la evolución morfológica de los nanohuesos, una característica observada es la disminución de la relación de aspecto,

debida principalmente a la igualación de las velocidades de crecimiento de las partículas con respecto a todos sus ejes, dando aumentos del tamaño similares en todas las dimensiones. El tamaño promedio del eje menor pasa de 11,4 nm en los huesos, a 16,6 nm luego de los 2 meses de crecimiento. Mientras que la variación en el eje mayor se produce entre 43,3 nm y 50,1 nm. Así, la relación entre los ejes varía entre $3,9 \pm 0,9$ en los huesos y $3,2 \pm 0,9$ en las varillas.

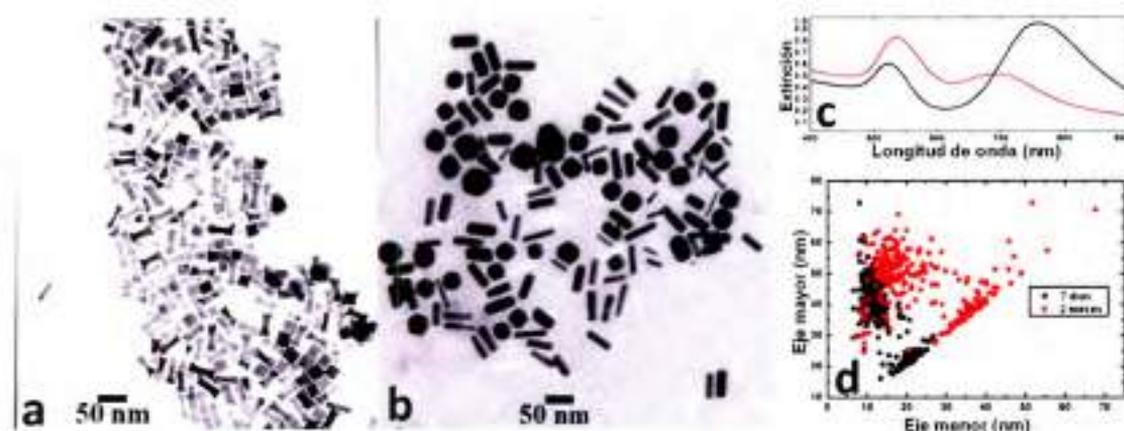


Figura 3.13 . Imágenes TEM (a y b), espectros de extinción (c) y distribución de tamaños de NPs (d), para NPs sintetizadas utilizando semillas con 12 horas de envejecimiento. A los 7 días, panel a, espectro negro y puntos negros en paneles c y d. A los 60 días, panel b, espectro rojo y puntos rojos en paneles c y d.

A fin de resumir esquemáticamente los conceptos abarcados durante este capítulo, en la **figura 3.14** se muestra un "diagrama de fases" de las diferentes morfologías de las NPs obtenidas, dependiendo del tamaño y el tiempo de envejecimiento de las semillas utilizadas, en función del tamaño del eje menor de los productos de síntesis. A la izquierda se encuentra una zona prohibida que correspondería a NPs con tamaños menores a los de las semillas que las producen. Sólo se observó una morfología que en menor o mayor proporción está presente como producto (en general como subproducto), independientemente de las semillas utilizadas, las esferas. A tiempos de envejecimiento cortos, los productos son principalmente nanovarillas bien definidas, cuya relación de aspecto oscila entre 3 y 4. Utilizando semillas medianas (con algunas horas de envejecimiento) se logra obtener una

interesante variedad de morfologías. Por ejemplo a las 12 horas, se obtienen partículas elongadas como huesos, barras y algunas varillas con un amplio rango de relaciones de aspecto. Para tamaños de semillas grandes, las partículas obtenidas tienen relación de aspecto baja y morfología de estrellas.

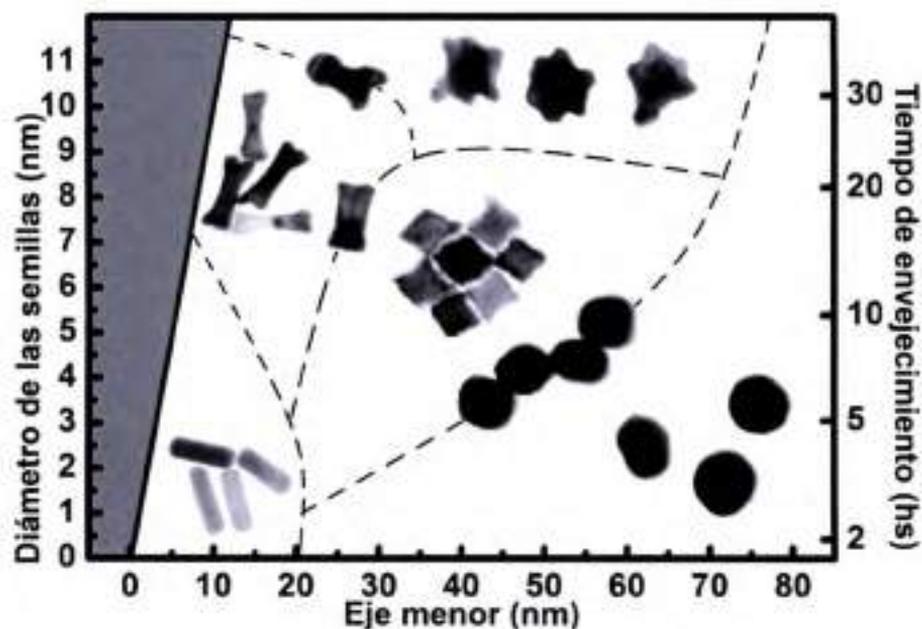


Figura 14 . Distribución de morfologías y tamaños de las NPs sintetizadas utilizando semillas con diferentes tiempos de envejecimiento. Las líneas de trazos son meramente esquemáticas y resaltan las diferentes regiones o fases del diagrama.

3.6 Conclusiones

En la construcción ya sea a escala macro o nano, es de vital importancia contar con buenos materiales. Principalmente la unidad fundamental, los ladrillos o NPs deben tener características que nos permitan utilizarlos, ensamblarlos, etc. En este capítulo, se desarrolló un protocolo para lograr el crecimiento lento de semillas de Au en baños metaestables, permitiendo así un estudio sistemático del efecto del tamaño (tiempo de envejecimiento) de las semillas utilizadas en el método sintético del sembrado. En este sentido, se observó que las características de las semillas es un factor determinante de la morfología de las NPs producto. De modo que utilizando semillas pequeñas, se obtienen

principalmente NPs elongadas, idealmente nanovarillas. A medida que semillas de mayor tamaño son utilizadas, la relación entre los ejes de las NPs obtenidas disminuye, alcanzando para semillas "grandes" el límite de 1 (esferas o NPs de sección cuasi-esférica). Este proceso está acompañado sin duda, de una pérdida del control morfológico, el cual se observa en los primeros estadios cuando semillas de aproximadamente 10 nm son utilizadas como molde, NPs altamente irregulares. Los cambios morfológicos persisten durante todo el tiempo de crecimiento inclusive a tiempos largos (2 meses), donde las NPs están continuamente evolucionando morfológicamente hacia estructuras con geometrías más refinadas. Para ampliar el efecto de las semillas en el método de sembrado es importante profundizar el estudio de la estructura cristalina de las NPs durante los diferentes estadios del proceso. Así, al controlar las características iniciales de las semillas, se permite obtener un mejor control morfológico de los productos de síntesis.

3.7 Referencias

1. T. K. Sau, A. L. Rogach. *Adv. Mat.*, 2010, 22, 1781-1804.
2. M. -C. Daniel, D. Astruc. *Chem. Rev.*, 2004, 104, 293-346.
3. M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia. *Chem. Rev.*, 2011, 111, 3669-3712.
4. J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, 11, 55-75.
5. G. Frens, *Colloid and Polymer Science*, 1972, 250, 736-741.
6. G. Frens, *Phys. Sci.*, 1973, 241, 20-22.
7. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy. *J. Phys. Chem. B.*, 2001, 105, 4065-4067.
8. B. Nikoobakht, M. El-Sayed. *Chem. of Materials*, 2003, 15, 1957-1962.
9. N. R. Jana. *Small*, 2005, 1, 875-82.
10. X. C. Ye, L. H. Jin, H. R. Caglayan, J. Chen, G. Z. Xing, C. Zheng, V. Doan-Nguyen, Y. J. Kang, N. Engheta, C. R. Kagan, C. B. Murray. *Nano Lett.*, 2012, 6, 2804-2817.
11. X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, C. B. Murray. *Nano Lett.*, 2013, 13, 765-771.
12. L. Gou, C. J. Murphy, *Chemistry of Materials*, 2005, 17, 3668-3672.

13. E. Dovgolevsky, H. Haick, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2008, 4, 2059–66.
14. X. Kou, S. Zhang, C.-K. Tsung, M. H. Yeung, Q. Shi, G. D. Stucky, L. Sun, J. Wang, C. Yan, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 16377–83.
15. T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 8648–9.
16. J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, C. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 5312–3.
17. F. Hubert, F. Testard, G. Rizza, O. Spalla, *Langmuir*, 2010, 26, 6887–91.
18. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2009, 48, 60–103.
19. K. Sohn, F. Kim, K. C. Pradel, J. Wu, Y. Peng, F. Zhou, J. Huang, *ACS Nano*, 2009, 3, 2191–2198.
20. M. A. Pérez, Growth mechanisms of metal nanoparticles. *Recent Advances in Nanoscience*, 2007.

Capítulo 4

Propiedades ópticas de nanoestructuras núcleo-coraza (Au@Ag)

4.1 Antecedentes: Nanopartículas núcleo-coraza y tomografía electrónica

4.2 Formación de la coraza metálica

4.3 Caracterización tomográfica 3D de nanoestructuras núcleo-coraza (Au@Ag)

4.4 Propiedades plasmónicas de nanoestructuras núcleo-coraza (Au@Ag)

4.4.1 Propiedades de campo lejano

4.4.2 Propiedades de campo cercano

4.5 Conclusiones

4.6 Referencias



4.1 Antecedentes: *nanopartículas núcleo-coraza y tomografía electrónica*

Las NPs bimetálicas han recibido mucha atención recientemente debido a sus propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas, exaltadas con respecto a las NPs de componentes únicos.¹⁻⁷ Entre los sistemas bimetálicos más relevantes, las nanoestructuras tipo núcleo-coraza, formadas a partir de la deposición de una capa delgada de un metal sobre una NP metálica o la formación de la coraza mediante intercambio galvánico, se ha convertido en una de las rutas más importantes para la preparación de nanomateriales funcionales. Las nanoestructuras tipo núcleo-coraza permiten el ajuste y sintonización de las propiedades físicas y químicas de la nanoestructura mediante la variación de la composición química y la relación de volúmenes y espesores entre el núcleo y la coraza.^{2,8} De hecho, las propiedades fisicoquímicas de las NPs núcleo-coraza son muy diferentes a las de los dos metales que la forman y también a las de las respectivas aleaciones.⁹ Desde hace algunos años se han investigado exhaustivamente las propiedades ópticas en sistemas núcleo-coraza formadas por un núcleo de un material semiconductor o aislante Ej.: SiO₂ y una coraza metálica. La resonancia del plasmón superficial en este tipo de sistemas es fuertemente dependiente del espesor relativo del núcleo y la coraza.⁸ Las nanoestructuras núcleo-coraza formadas por Au y Ag (Au@Ag ó Ag@Au), también son de considerable interés, ya que ambos metales exhiben bandas de plasmones superficiales bien definidas (alrededor de 400 y 520 nm para Ag y Au, respectivamente) y tienen la misma estructura cristalina cúbica centrada en las caras con constantes de red similares (a_{Au} 0,4079 nm y a_{Ag} 0,4086 nm). Debido a esto, se pueden obtener aleaciones de Au y Ag en todo el intervalo de composiciones. En los últimos años se han realizado una gran cantidad de estudios centrados en la síntesis de NPs bimetálicas y nanoestructuras núcleo-coraza, un resumen excelente que contiene los aspectos más relevantes se describe en el artículo de revisión publicado recientemente por Liz-Marzán.⁹

La fuerte dependencia de las propiedades ópticas de las NPs de Au@Ag con la composición, la forma y el tamaño,¹⁰⁻¹² exige el empleo de metodologías de caracterización precisas, en la escala nanométrica. La microscopía electrónica de transmisión (su sigla en inglés: TEM) y otras técnicas de espectroscopía de electrones, proporcionan métodos directos para la caracterización estructural y química de NPs con resolución sub-nanométrica.

Los microscopios de transmisión, convencional y de alta resolución combinados con métodos de difracción de electrones son los principales instrumentos que permiten determinar la forma, el tamaño y la cristalinidad de las NPs individuales y de los sistemas núcleo-coraza.¹³⁻¹⁶ En la microscopía de campo oscuro de anillo de alto ángulo (del inglés *high-angle annular dark field*, HAADF) y en la microscopía electrónica de barrido de transmisión (STEM) los electrones son de naturaleza incoherente (ver **capítulo 2**). Condiciones que permiten un análisis cuantitativo de las imágenes en la nanoescala, ya que proporciona imágenes cuyos contrastes (escala de grises) son aproximadamente proporcionales al cuadrado del número atómico (Z^2), (imágenes por contraste Z), y al espesor proyectado.^{17,18} La facilidad para la interpretación de este contraste es una gran ventaja, cuando se desean identificar por ejemplo, dos fases con estructura similar y diferente número atómico.¹⁹

Aunque estas técnicas de microscopía electrónica presentan alta resolución espacial y son sensibles a la composición, sólo proporcionan una "proyección" 2D del objeto 3D. La determinación de la morfología 3D de estas nanoestructuras heterogéneas complejas requiere técnicas de imágenes tridimensionales.

La tomografía electrónica y sus aplicaciones en la ciencia de materiales, se ha desarrollado rápidamente en los últimos años, permitiendo un análisis 3D completo de las nanoestructuras.²⁰⁻²² En comparación con otras técnicas comúnmente utilizadas para la caracterización de nanoestructuras núcleo-coraza, la tomografía electrónica proporciona más información estadísticamente importante para estos sistemas.²³⁻²⁶ En base al volumen reconstruido, se pueden obtener imágenes 2D en diferentes orientaciones y profundidades dentro del objeto reconstruido, lo que permite un análisis preciso de la estructura en la nanoescala. Una variedad de modos de imagen puede ser utilizado para adquirir las proyecciones para la reconstrucción tomográfica.²⁷ Sin embargo, debido a la naturaleza cristalina de las NPs núcleo-coraza, las imágenes de

campo brillante en el **TEM** pueden complicarse debido al contraste de Fresnel, lo que podría conducir a artefactos en la reconstrucción 3D.²⁸ Las imágenes de **HAADF-STEM** poseen muy poca difracción, y se ajustan mucho mejor a los requerimientos de las proyecciones para ser utilizadas en las aplicaciones tomográficas.^{20,27-29}

Además, los datos obtenidos a partir de este método 3D contienen información precisa y directa de la nanometrología de las nanoestructuras núcleo-coraza y puede ser utilizado como "input" (información de entrada) para el modelado electrodinámico, realizando así, cálculos rigurosos de las propiedades ópticas de estas nanoestructuras.²²

En este capítulo se describe el uso de la tomografía electrónica **HAADF-STEM** para la caracterización de nanoestructuras núcleo-coraza Au@Ag, una metodología que, combinada con cálculos electrodinámicos, utilizando la aproximación de dipolos discretos (**DDA**), proporciona un gran volumen de información sobre la nanometrología de las nanoestructuras y sus propiedades ópticas.

4.2 Formación de la coraza metálica

En el caso particular del presente estudio, se realizó la síntesis de estas estructuras, en etapas sucesivas: primero, los núcleos de Au fueron formados mediante el método de Turkevich, y luego se agregaron diferentes cantidades del precursor metálico (AgNO_3) y el reductor (citrato de sodio) al mismo baño de síntesis, llevándose nuevamente a ebullición. En estas condiciones la reducción de los iones Ag^+ está favorecida sobre la superficie de las partículas de Au previamente sintetizadas en relación a la nucleación homogénea, formándose entonces las estructuras núcleo-coraza. Los resultados se presentan en la **figura 4.1a**, donde cada espectro corresponde a una relación molar diferente entre Au y Ag. Claramente se observa que, cuanto mayor es la concentración relativa de la plata, el espectro de extinción final se asemeja más al de las partículas de Ag (máximo alrededor de 410 nm), que al de las de Au (máximo a 520 nm). En la **figura 4.1b** se muestra una imagen HAADF-STEM representativa donde la concentración tanto de oro como de plata fue $2,5 \times 10^{-4}$ M. Se puede observar claramente en el centro de cada estructura los núcleos de Au y alrededor con menor densidad electrónica (menor contraste), las corazas de Ag.

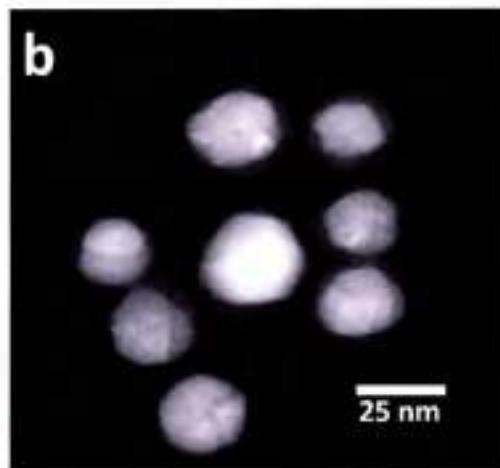
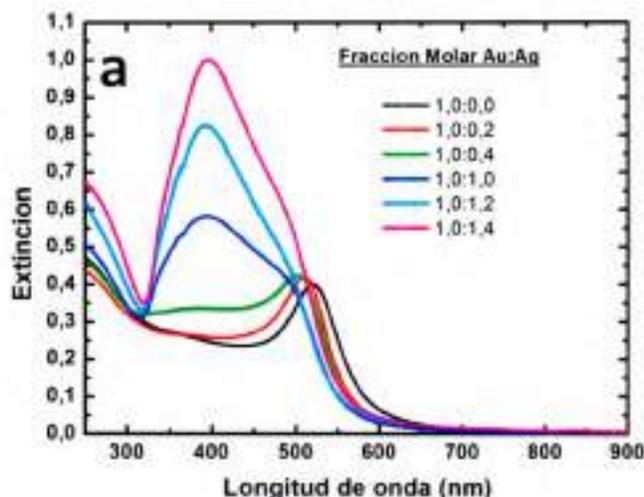


Figura 4.1 . a) Espectros de extinción de partículas núcleo-coraza Au@Ag para diferentes relaciones entre el oro y la plata. b) imagen HAADF-STEM de las partículas correspondientes al espectro verde del panel a.

4.3 Caracterización tomográfica 3D de nanoestructuras núcleo-coraza (Au @ Ag)

En la **figura 4.2** se muestran imágenes de aglomerados de nanoestructuras núcleo-coraza (Au@Ag) utilizando **HAADF-STEM**. En las imágenes se observa de una manera intuitivamente lógica, que las partículas tienen una estructura de núcleo-coraza porque la intensidad es menor en la región de la coraza (debido al menor Z_{Ag} : 47) y más alta en un área espacialmente más compacta, situada en el centro de las NPs (debido al mayor Z_{Au} : 79). La distribución uniforme de intensidades observada en la región de la coraza, sugiere una distribución química homogénea de los elementos, (véase la **figura 4.2c**). Estas imágenes indican que las estructuras núcleo-coraza parecen estar compuestas de una coraza policristalina de Ag rodeando a un núcleo monocristalino de Au pero con un número importante de defectos. De hecho, imágenes **HAADF-STEM** simuladas realizadas por Pérez-Tijerina y colaboradores para sistemas modelos similares, están en buen acuerdo con la estructura núcleo-coraza propuesta.¹⁴

La evolución de las imágenes HAADF-STEM con el ángulo de inclinación se muestra en las **figuras 4.2a** y **4.2b**. Los cambios en las proyecciones con el ángulo de inclinación revelan una distribución aleatoria de las NPs núcleo-coraza en el aglomerado. Adicionalmente a la información obtenida a partir del análisis de las imágenes en 2D, las imágenes en serie, variando la inclinación proporcionan más detalles sobre las nanoestructuras núcleo-coraza. En principio, las imágenes parecen indicar que la coraza es más gruesa para los núcleos más pequeños y su espesor parece más anisotrópico para los núcleos grandes e irregulares.

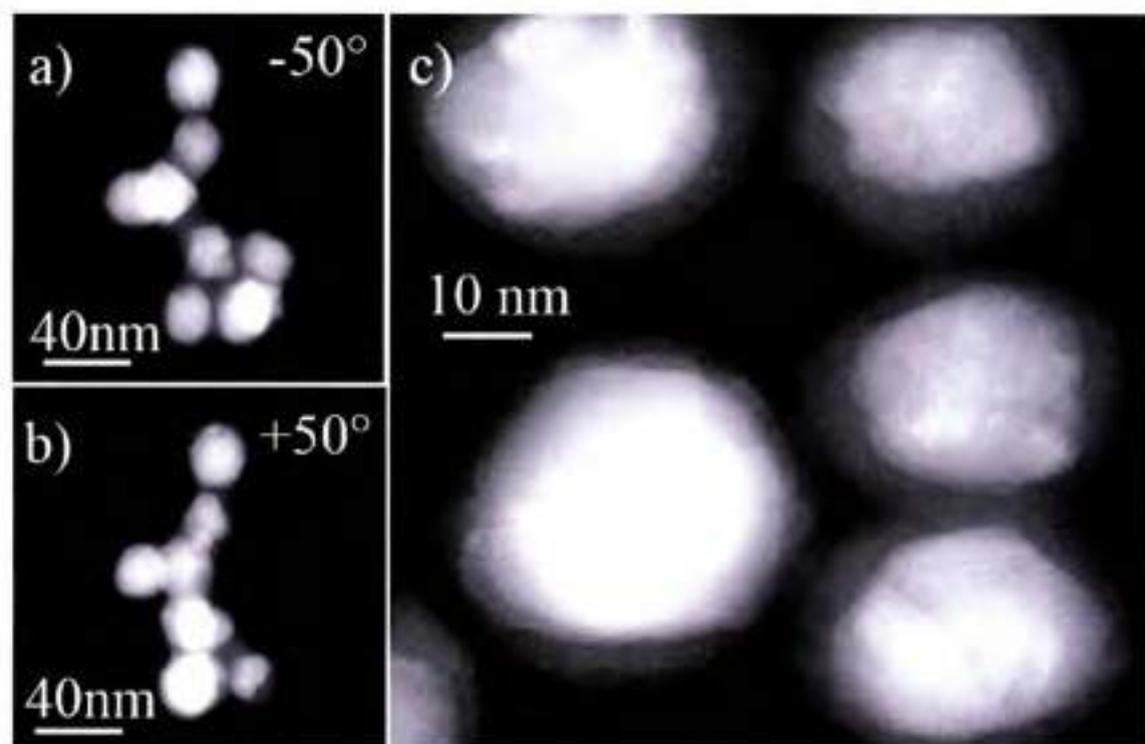


Figura 4.2 . HAADF-STEM en modo de contraste de Z revelando la estructura de núcleo-coraza de nanoestructuras Au@Ag, debido a la menor intensidad en la región de la coraza (menor Z: Ag) y más alta, en un área espacialmente más compacta situada en el centro de las NPs (mayor Z: Au). a) y b) imágenes a diferentes ángulos de inclinación. c) Imagen con mayor magnificación.

La reconstrucción 3D se muestra en la **figura 4.3**. La superficie rojiza corresponde al núcleo de Au y el amarillo, corresponde a la coraza de Ag (**figura 4.3a**).

Con el fin de mejorar la visualización de la nanoestructura núcleo-coraza, la superficie amarilla se muestra con cierto nivel de transparencia. En la reconstrucción del volumen de las NPs se confirma que las corazas de Ag están cubriendo completamente los núcleos de Au.

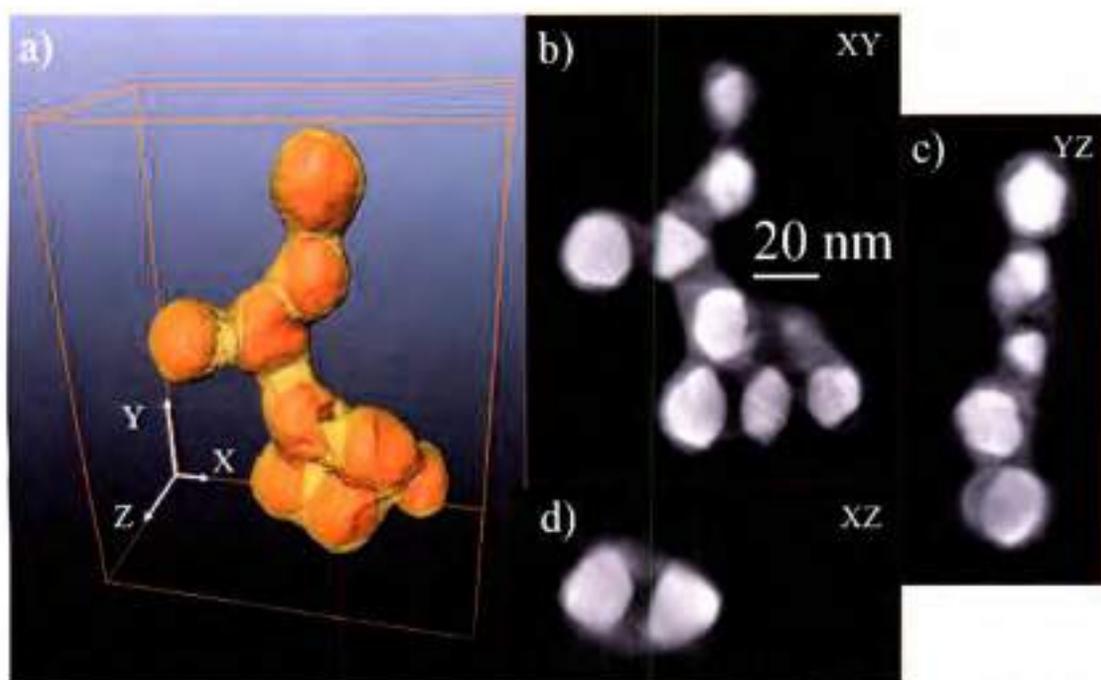


Figura 4.3 . Reconstrucción tomográfica de un agregado de NPs núcleo-coraza (Au@Ag). a) Visualización del agregado de partículas en rojo los núcleos de Au y en amarillo, con un cierto grado de transparencia, las corazas de Ag. b-d) cortes transversales del nanoagregado en diferentes orientaciones XY, XZ e YZ, respectivamente.

En los tres cortes ortogonales a través del volumen reconstruido que se muestran en las **figuras 4.3b-d**, se observa claramente que los núcleos de Au son nanocristales facetados y las corazas de Ag tienen formas principalmente redondas. Una inspección en detalle de las imágenes de la serie a diferentes ángulos de inclinación, muestra que algunas NPs contienen contraste de difracción, el cual es indicativo de la presencia de defectos tipo "twin". En realidad, para NPs de Au de estos tamaños, se espera que la morfología de las NPs esté muy influenciada por la presencia de estos defectos.³⁰

A partir de la reconstrucción mostrada en la **figura 4.3**, es claro que estos núcleos de Au son ligeramente facetados. Basándonos en que muchos entornos "twin" son paralelos a la cara exterior, se puede afirmar que los planos facetados son predominantemente orientados $\{111\}$. Si nos concentramos en la NP central, como se muestra en la **figura 4.4**, una característica estructural interesante que se observa, es la morfología tetraédrica del núcleo. Además se percibe un crecimiento tetraédrico tipo ramas de racimo, donde cada rama tiene su origen en un plano $\{111\}$ de esta NP central.

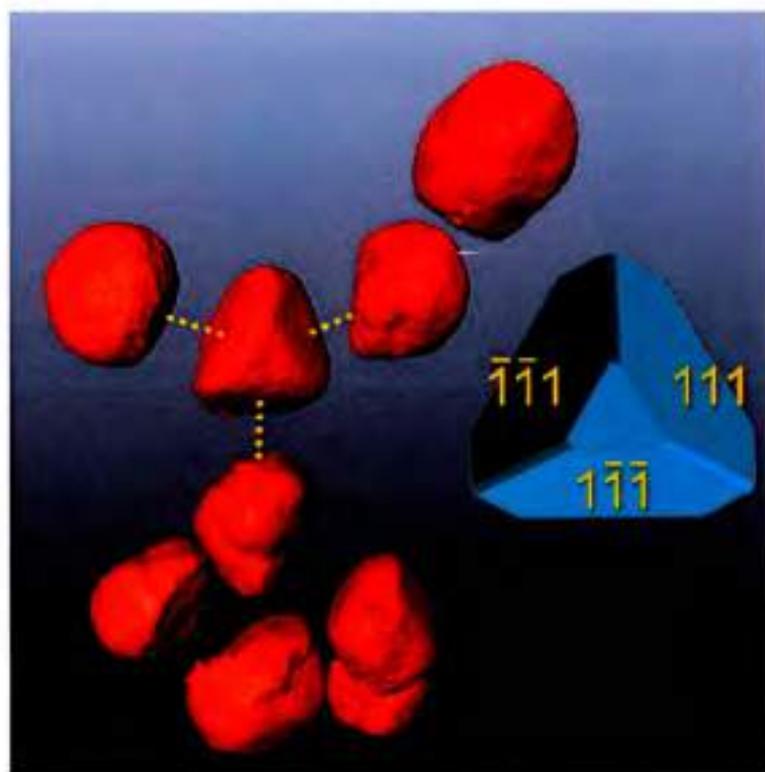


Figura 4.4 . Reconstrucción tomográfica de los núcleos de Au mostrando la estructura del agregado en forma de ramas ubicadas en forma tetraédrica a partir de la NP central.

En la literatura, es conocido que la forma de las corazas metálicas dependen en gran medida de la forma de los núcleos metálicos y del crecimiento epitaxial, el cual se sabe que es favorable cuando las distancias reticulares entre los núcleos y las cáscaras es menor que 5%. En este sentido, el crecimiento de una coraza tetraédrica gruesa alrededor de la NP central de Au puede explicarse en términos de la coincidencia casi total entre las distancias reticulares (0,2%) entre Au (constante de red: 0,4079 nm) y Ag (0,4086 nm)^{11,12} y la morfología tipo tetraedro truncado de ésta, dominada

principalmente por planos {111} donde la tasa de crecimiento es mayor, como se ha descrito para sistemas nanoestructurados similares, Ej.: Au@Pd.³¹

La **figura 4.5** muestra la reconstrucción tomográfica en la que la zona superior se ha puesto de relieve. En esta figura se muestra un análisis cuantitativo a nivel nanométrico de la morfología de las NPs seleccionadas en las que sus corazas han sido recortadas para revelar el interior de Au. En forma equivalente se ha realizado el análisis para cada una de las NPs dentro del nanoagregado. Las mediciones en 3D en la partícula superior revelan un diámetro medio del núcleo de ~ 23 nm con un espesor promedio de la coraza de $\sim 2,3$ nm. En general, en base a estos análisis se puede concluir que en iguales condiciones experimentales, cuanto mayor es el núcleo, más delgada es su coraza.

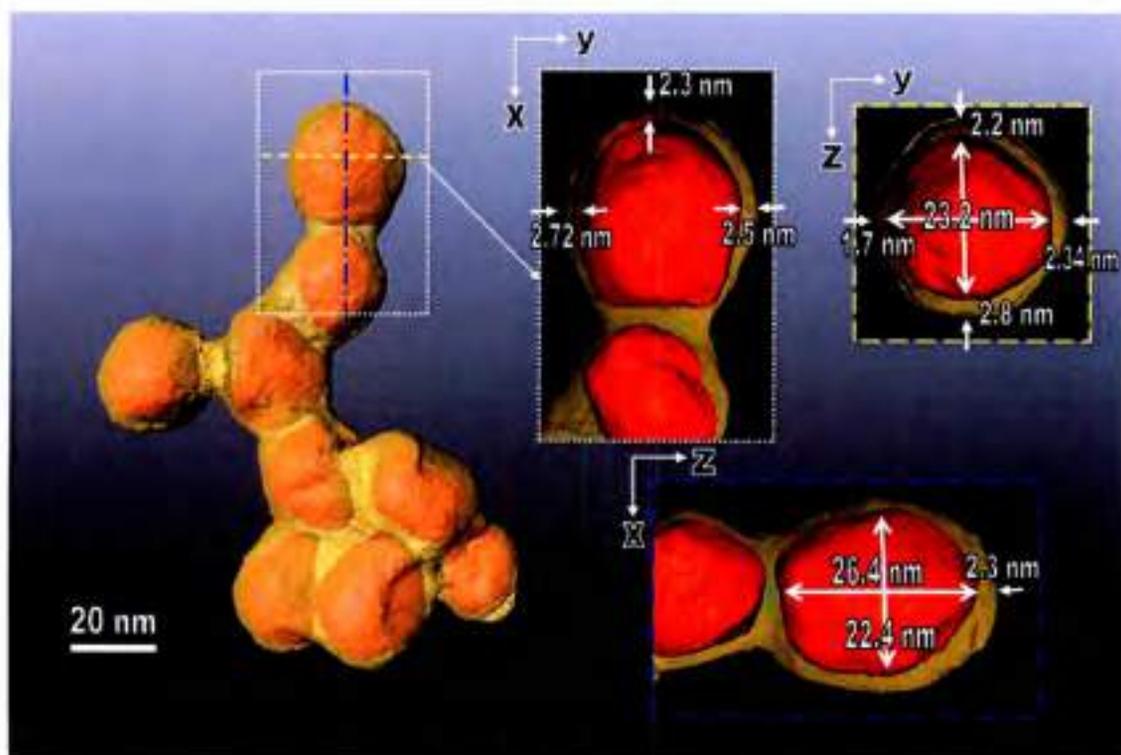


Figura 4.5 . Vistas ortogonales de la NP superior mostradas en la reconstrucción tomográfica. La coraza de la partícula ha sido cortada para revelar el grosor de la coraza y el núcleo de Au interno.

4.4 *Propiedades plasmónicas de nanoestructuras núcleo-coraza (Au@Ag)*

La capacidad de la tomografía de electrones para dar información morfológica detallada, relativa a la forma y tamaño del núcleo de Au y de la coraza de Ag, permite conocer la sensibilidad de las propiedades ópticas de campo cercano y lejano de este tipo de nanoestructuras híbridas, a variados tamaños y formas de partículas. Cuando se comparan nanoestructuras que tienen volumen equivalente del núcleo y la coraza, nos situamos en la NP central que se muestra en la **figura 4.3**, cuyo núcleo puede ser interpretado como un tetraedro truncado irregular. En este caso vamos a comparar las propiedades ópticas de una partícula ideal con núcleo en forma de tetraedro truncado, tal como se muestra en la **figura 4.4** con la misma NP pero con bordes redondeados, utilizando para su descripción la información proveniente de la reconstrucción superficial. Se nombrará al primero, como núcleo poliédrico irregular (NPI), mientras que el segundo por núcleo poliédrico irregular reconstruido (NPIR). Como referencia también calculamos las propiedades ópticas de un núcleo esférico de volumen equivalente (NE).

A continuación se aborda el efecto del agregado de una coraza de Ag a los núcleos iniciales de Au, determinando cómo se ven afectadas las propiedades ópticas de este sistema, teniendo todos ellos el mismo volumen equivalente (el espesor promedio de la coraza es alrededor de 2,25; 2,23 y 2,3 nm para los NPI, NPIR y NE respectivamente).

Las propiedades ópticas presentadas aquí, se calcularon utilizando la aproximación de dipolos discretos (DDA). Más detalles acerca de los fundamentos de este método electrodinámico y sobre el método DDA adaptativo, se pueden encontrar en la referencia.²² En primer lugar, hay que tener en consideración que la respuesta óptica también debe ser dependiente del entorno dieléctrico. En el transcurso de esta tesis se realizaron cálculos de NPs en un entorno dieléctrico homogéneo correspondiente al agua. La formación de los "targets" demandaron ~110 000 y ~210 000 dipolos para el núcleo y el núcleo-coraza, respectivamente (con 0,37 nm de distancia inter-dipolo).

4.4.1 Propiedades ópticas de campo lejano

En la **figura 4.6** se comparan los espectros de extinción de las tres nanoestructuras mencionadas. En líneas continuas se muestran los espectros de cada una de las estructuras núcleo-coraza y en líneas de trazos, los espectros de los núcleos de Au. La primera característica a destacar es la posición de los picos en los espectros de extinción de los respectivos núcleos de Au, los cuales están localizados en 525, 553 y 603 nm, para las formas NE, NPIR y NPI, respectivamente. Mediante la adición de una coraza de ~ 2.3 nm de Ag a estos núcleos de Au produce, como es de esperar, corrimientos de la resonancia del plasmón superficial (RPS) hacia el azul. Las posiciones de los picos de la RPS para las estructuras núcleo-coraza (Au@Ag) se encuentran en 477, 503 y 527 nm mediante la adición de una coraza de volumen equivalente a los núcleos de Au para NE, NPIR y el NPI, respectivamente. En general este corrimiento es de alrededor de un mismo valor para las formas NE y NPIR (48 nm, 50 nm, respectivamente), pero es significativamente más grande, para el NPI (76 nm).

Estos resultados contrastan con los resultados previos obtenidos para NPs núcleo-coraza regulares aproximadamente esféricos, donde se pone de relieve la característica principal que controla la posición del pico de la RPS, la cual sólo depende de la fracción de volumen ($V_{\text{núcleo}}/V_{\text{coraza}}$).²⁴ El presente modelado pone de manifiesto la importancia de tener una caracterización morfológica detallada y precisa, ya que una ligera variación de la forma del núcleo (redondeando los bordes y las esquinas), incluso manteniendo la misma fracción de volumen, da lugar a un cambio significativo en el comportamiento óptico de campo lejano.

El análisis realizado en el presente capítulo a otras formas nanoestructuradas pone de relieve la importancia de tener una caracterización morfológica 3D completa y precisa. Principalmente cuando se requiere una correlación rigurosa entre la teoría y los experimentos, como es el caso de la medición de las propiedades ópticas de nanoestructuras, a nivel de una única NP.

4.4.2 Propiedades ópticas de campo cercano

Analicemos ahora las propiedades ópticas de campo cercano, las cuales son de gran importancia, por ejemplo, para la espectroscopía Raman incrementada por la superficie (SERS) o la espectroscopía Raman incrementada por punta de prueba (TERS). Ya que en estas espectroscopías, los incrementos de la intensidad dispersada están en gran medida dados por el aumento del campo eléctrico E en las cercanías de la nanoestructura. La magnitud de los incrementos SERS o TERS en un punto dado i alrededor de la superficie de la nanoestructura, está dada por la cuarta potencia del cociente entre el campo eléctrico E en el punto i -ésimo y el campo electromagnético incidente E_0 , es decir, $|E/E_0|^4$ a la longitud de onda de la radiación incidente. Este incremento del campo en las nanoestructuras anisotrópicas, es fuertemente dependiente de la dirección de polarización de la luz incidente.

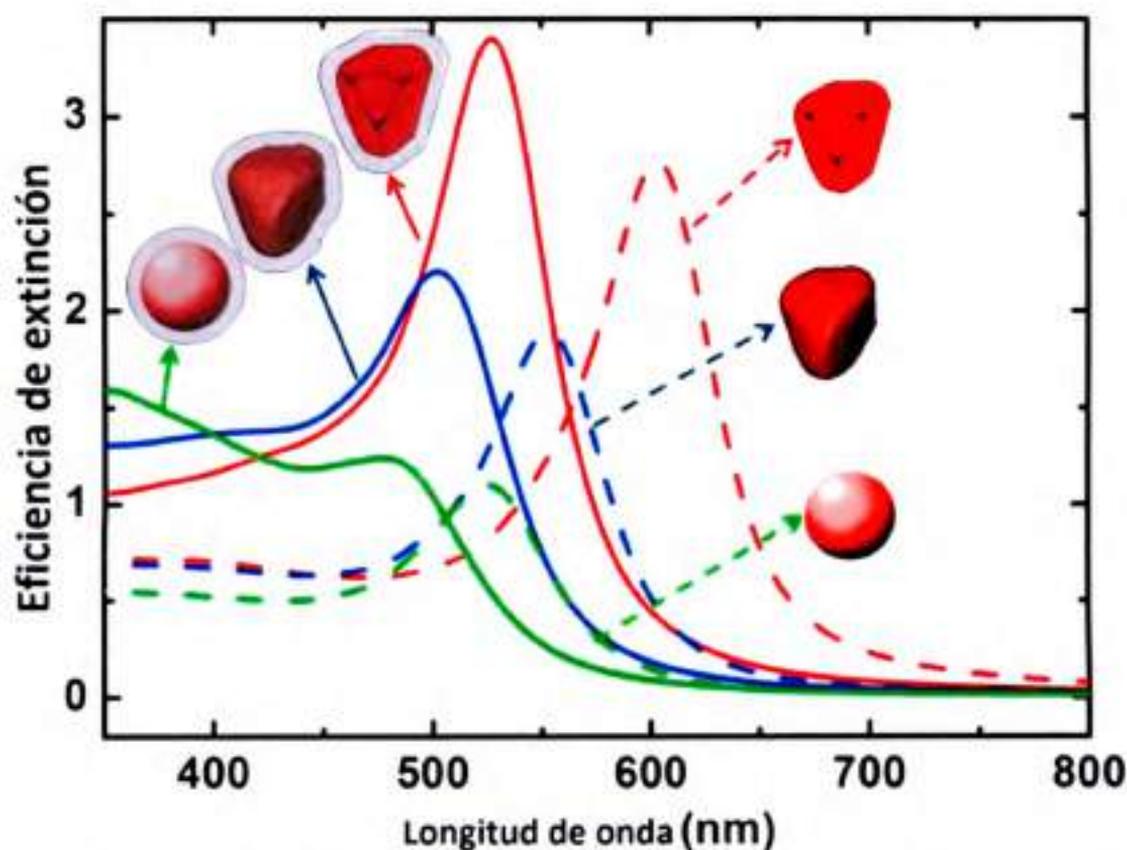


Figura 4.6 . Espectros de extinción de diferentes NPs (núcleos de Au) y estructuras núcleo-coraza isocóricas. En línea punteada los núcleos NE (verde), NPI (rojo) y NPIR (azul). En línea continua de su respectivo color las nanoestructuras núcleo-coraza, al adicionar a cada núcleo una coraza de Ag de ~2,3 nm.

La variación del factor de incremento $|E/E_0|^2$ alrededor de las diferentes NPs analizadas (NE, NPI, NPIR), se representa en la **figura 4.7b-g**, además de las respectivas nanoestructuras núcleo-coraza. Con el fin de realizar una comparación cuantitativa, en la **figura 4.7a** se muestra, en escala de colores, la variación del incremento SERS ($\log|E/E_0|^4$) desde la superficie de la nanoestructura (donde el incremento es máximo) a lo largo de la dirección denotada por las flechas de color en las **figuras 4.7b, d y f**, para los tres diferentes núcleos Au NP, y para las respectivas estructuras núcleo-coraza.

Dos características de estos cálculos merecen ser destacados. En primer lugar, el incremento máximo en la superficie de la nanoestructura no cambia significativamente mediante la adición de una coraza de Ag al respectivo núcleo de oro. Es decir, que el incremento SERS es casi el mismo para el núcleo y para el núcleo-coraza para los tres tipos de núcleos estudiados a lo largo de la dirección seleccionada, siendo además independiente de la morfología de la nanoestructura Au@Ag. En las NPs núcleo-coraza se observa un decaimiento de la exaltación con la distancia, significativamente más lento (líneas continuas en la **figura 4.7**), respecto al núcleo de Au desnudo (líneas de trazos en la **figura 4.7**). En segundo lugar, el incremento SERS cerca de la nanoestructura es fuertemente dependiente de los detalles finos de la morfología, ya que hay órdenes de magnitud de la diferencia en intensidades entre el núcleo poliédrico idealizado ($\sim 5 \times 10^4$) y el esférico ($\sim 4 \times 10^2$). Esto no es algo menor cuando se consideran las posibles aplicaciones de las estructuras núcleo-coraza en las espectroscopías SERS/TERS. Por ejemplo a nivel de una NP única, el máximo incremento posible SERS es casi 102 veces mayor para la partícula poliédrica idealizada respecto a la esfera isocórica. La partícula real (NIPR con una coraza de Ag tiene una mejora SERS de alrededor de 3×10^3 en la superficie de la nanoestructura, valor intermedio entre los valores antes mencionados. Con este resultado se demuestra que una ligera variación de la morfología del núcleo con vértices redondeados o con esquinas trae implicancias significativas en la respuesta SERS.

Focalizando ahora nuestra atención en las propiedades ópticas de campo cercano de las formas NPIR y NPI. La influencia de la adición de una coraza de 2,3 nm de Ag sólo da lugar a un cambio sutil en el incremento SERS, sin embargo, una inspección

más profunda de las curvas de decaimiento de los incrementos SERS revela que ambas curvas se cruzan a cierta distancia, siendo en ambos casos, el incremento SERS mayor para las estructuras Au@Ag a distancias largas, en comparación con los núcleos desnudos de Au.

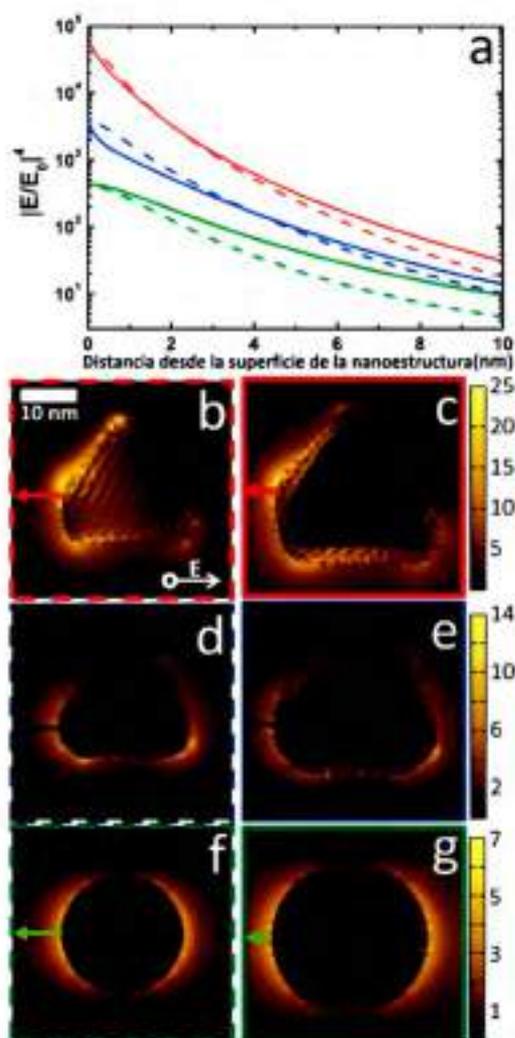


Figura 4.7 . Cálculos electrodinámicos de campo cercano para NPI, NPIR y NE. En el panel a) se muestran las curvas de decaimiento de $|E/E_0|^4$ desde la superficie de las estructuras en dirección indicada por las flechas de colores. b-g cortes transversales de las nanoestructuras mostrando en escala de colores la distribución de la intensidad del campo eléctrico en el interior y exterior de las nanoestructuras. b, d, f núcleos tipo NPI, NPIR, NE, respectivamente. c, e, g los correspondientes núcleos-corazas. Los recuadros de colores tienen correlación con lo mostrado en el panel a).

El efecto de la adición de una coraza de plata sobre la NPIR desencadena dos nuevos interrogantes: en primer lugar, la cuestión de conocer si hay algún cambio del modo plasmónico excitado y en segundo lugar, establecer cuál es la relación entre el incremento y la longitud de onda de excitación, tanto para el núcleo desnudo como para la nanoestructura núcleo-coraza. En la **figura 4.8a, b** se muestra el gráfico de vectores de las componentes del campo eléctrico en el plano central de la NP verdadera, excitando a una longitud de onda de 500 y 555 nm para el núcleo de Au y en la partícula núcleo-coraza (Au@Ag), respectivamente. La dirección de los vectores del campo eléctrico proyectadas en el plano xy indica que para la excitación con ambas longitudes de onda, el modo excitado es el dipolar. En la **figura 4.8a, b** también se presenta la comparación entre las distribuciones de factores de incrementos $|E/E_0|^2$ obtenidos para ambas estructuras.

Una respuesta a la segunda pregunta se da en la **figura 4.8c**, donde se muestra, la variación del incremento del campo a la cuarta potencia en función de la longitud de onda incidente, para la partícula real y para su núcleo. La respuesta SERS óptima, correspondiente al máximo de cada una de las curvas representadas, es de alrededor de $\lambda = 569 \text{ nm}$ para el núcleo mientras que para la partícula real se localiza a, $\lambda = 521 \text{ nm}$. Ambos máximos se encuentran desplazados hacia el rojo, respecto a su máximo de extinción ($\Delta\lambda = \sim 16 \text{ nm}$). No hay diferencias significativas entre el máximo incremento SERS posible, razón por la que puede ser considerado casi equivalente ($2,5 \times 10^4$ y 3×10^4 para el núcleo y la partícula real, respectivamente). Sin embargo, como los máximos se encuentran desplazados entre sí, a longitudes de onda cortas, las partículas núcleo-coraza (Au@Ag) dan lugar a un mejor rendimiento SERS, siendo este incremento mayor para el núcleo de Au desnudo para longitudes de onda mayores que **540 nm**.

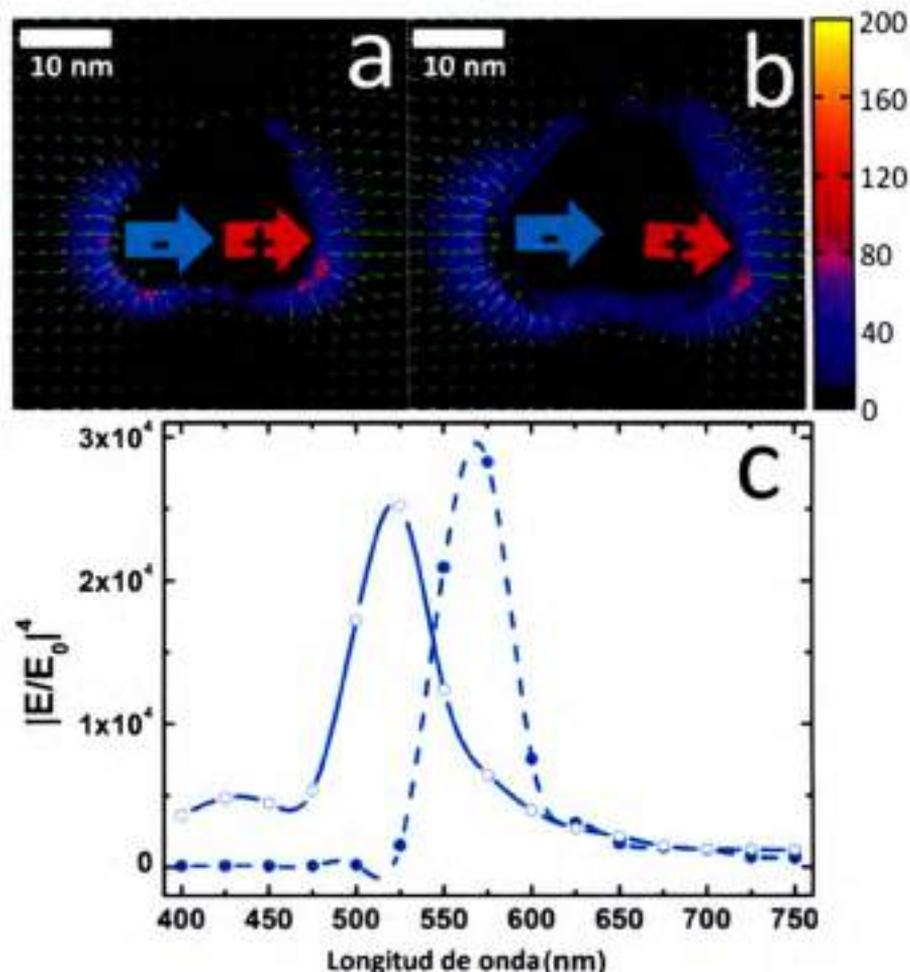


Figura 4.8 . a, b) Comparación entre el factor de incremento del campo electromagnético entre a) la NPIR de Au y b) la partícula núcleo-coraza real (NPIR recubierta por ~2,3 nm de Ag).c) variación espectral del factor de incremento para las 2 estructuras presentadas en a), línea continua para la partícula real y línea punteada para NPIR.

4.5 Conclusiones

En resumen, se ha demostrado la aplicación de un enfoque integral para nanometrología tridimensional de nanoestructuras núcleo-coraza (Au@Ag) por tomografía electrónica basada en **HAADF-STEM**. La información generada por este método proporciona características morfológicas y estructurales de este tipo de nanoestructuras complejas que son parámetros potencialmente claves para el modelado

electrodinámico de sus propiedades ópticas. Los resultados ponen de manifiesto el gran potencial de esta técnica 3D para varias aplicaciones relativas a la caracterización nanométrica de todo tipo de materiales complejos tipo núcleo-coraza, en particular NPs.

Particularmente se ha demostrado la importancia de contar con una reconstrucción morfológica precisa y detallada del núcleo, ya que sus características morfológicas controlan las propiedades ópticas de campo cercano y lejano. Se ha corroborado la adición de una coraza de plata de volumen equivalente a volúmenes equivalentes de Au de diferentes morfologías, mediante la simulación del efecto: para esferas, poliedros idealizados, y la partícula anisotrópica reconstruida tomográficamente cuya morfología se ha caracterizado con precisión utilizando **HAADF-STEM**. Se ha encontrado que la adición de una coraza delgada de plata da lugar a un desplazamiento hacia el azul de la LSPR para los tres ejemplos analizados, siendo más significativo para la NP que tiene bordes y esquinas más agudas. El efecto de las esquinas redondeadas da lugar a un desplazamiento del máximo de la extinción hacia el azul.

Las simulaciones de campo cercano para las diferentes formas de NPs muestran que la magnitud del incremento SERS a la longitud de onda del máximo de extinción, es fuertemente dependiente de la morfología detallada del núcleo. Hay casi un orden de magnitud de diferencia en los incrementos SERS para los núcleos isocóricos (siendo alrededor de 10^2 , 10^3 y 10^4 para el NE, NPIR e NPI, respectivamente). El efecto de la adición de una coraza de plata no da lugar a diferencias significativas en los decaimientos del campo en las regiones cercanas a la superficie. A distancias más grandes, las diferencias entre estos decaimientos son más pronunciadas para el NE, seguido por el NPI y el NPIR. El análisis del incremento SERS máximo en función de la longitud de onda producida por la adición de la coraza de plata al NPIR muestra que la longitud de onda óptima está desplazada hacia el azul, con respecto al núcleo desnudo (desde **569 a 521 nm**), y que en ambos casos, un modo excitado es el dipolar. Sin embargo, como los máximos están desplazados entre sí, a longitudes de onda cortas las estructuras Au@Ag dan lugar a mejores incrementos SERS, siendo el incremento mayor, para el núcleo desnudo cuando se trabaja a longitudes de onda mayores que **540 nm**.

4.6 Referencias

1. Y. Cao, J. Rongchao, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 7961-7962.
2. J. Zhu, Y. Wang, L. Huang, Y. Lu, *Phys. Lett. A*, 2004, 323, 455-459.
3. H. Zeng, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, S. Sun, *Nano Lett.*, 2004, 4, 187-190.
4. J. K. Edwards, B. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 4595-4600.
5. G. Schmid, H. West, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, C. Grenthe, *Chem. Eur. J.*, 1996, 2, 1099-1103.
6. R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, *Chem. Rev.* (Washington, DC, U. S.), 2008, 108, 845-910.
7. J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, P. A. Midgley, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 36, 20-30.
8. S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 288, 243-247.
9. L. M. Liz-Marzán, *Langmuir*, 2005, 22, 32-41.
10. B. Rodriguez-Gonzalez, A. Burrows, M. Watanabe, C. J. Kiely, L. M. Liz Marzan, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 1755-1759.
11. M. Tsuji, R. Matsuo, P. Jiang, N. Miyamae, D. Ueyama, M. Nishio, S. Hikino, H. Kumagae, K. S. N. Kamarudin, X.-L. Tang, *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8, 2528-2536.
12. M. Tsuji, D. Yamaguchi, M. Matsunaga, M. J. Alam, *Cryst. Growth Des.*, 2010, 10, 5129-5135.
13. A. Sánchez-Iglesias, E. Carbó-Argibay, A. Glaria, B. Rodríguez-González, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Chem. - Eur. J.*, 16, 5558-5563.
14. E. Perez-Tijerina, M. G. Pinilla, S. Mejia-Rosales, U. Ortiz-Mendez, A. Torres, M. Jose-Yacamán, *Faraday Discuss.*, 2008, 138, 353-362.

15. I. Srnová-Sloufová, F. Lednický, A. Gemperle, J. Gemperlová, *Langmuir*, 2000, 16, 9928-9935.
16. S. Pyne, P. Sarkar, S. Basu, G. P. Sahoo, D. K. Bhui, H. Bar, A. Misra, *J. Nanopart. Res.*, 2011, 13, 1759-1767.
17. S. J. Pennycook, L. A. Boatner, *Nature*, 1988, 336, 565-567.
18. S. J. Pennycook, D. E. Jesson, A. J. McGibbon, P. D. Nellist, *J Electron Microsc. (Tokyo)*, 1996, 45, 36-43.
19. D. Garcia-Gutierrez, C. Gutierrez-Wing, M. Miki-Yoshida, M. José-Yacaman, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2004, 79, 481-487.
20. P. A. Midgley, M. Weyland, *Ultramicroscopy*, 2003, 96, 413-431.
21. I. Arslan, J. R. Tong, P. A. Midgley, *Ultramicroscopy*, 2006, 106, 994-1000.
22. E. M. Perassi, J. C. Hernandez-Garrido, M. S. Moreno, E. R. Encina, E. A. Coronado, P. A. Midgley, *Nano Lett.*, 2010, 10, 2097-2104.
23. S. Bals, M. Casavola, M. A. van Huis, S. Van Aert, K. J. Batenburg, G. Van Tendeloo, D. I. Vanmaekelbergh, *Nano Lett.*, 2011, 11, 3420-3424.
24. L. Chuntonov, M. Bar-Sadan, L. Houben, G. Haran, *Nano Lett.*, 2012, 12, 145-150.
25. S. Gómez-Graña, B. Goris, T. Altantzis, C. Fernández-López, E. Carbó-Argibay, A. Guerrero-Martínez, N. Almora-Barrios, N. López, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, S. Bals, G. Van Tendeloo, L. M. Liz-Marzán, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 2209-2216.
26. B. Goris, A. De Backer, S. Van Aert, S. Gómez-Graña, L. M. Liz-Marzán, G. Van Tendeloo, S. Bals, *Nano Lett.*, 2013, 13, 4236-4241.
27. P. A. Midgley, R. E. Dunin-Borkowski, *Nat. Mater.*, 2009, 8, 271-280.
28. P. W. Hawkes, in *Electron Tomography: Three dimensional Imaging with the Transmission Electron*, ed. J. Frank, Plenum Press New York, London, 1992.

- 29 . J. C. González, J. C. Hernández, M. López-Haro, E. del Río, J. J. Delgado, A. B. Hungria, S. Trasobares, S. Bernal, P. A. Midgley, J. J. Calvino, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 5313-5315.
- 30 . L. C. Gontard, R. E. Dunin-Borkowski, M. H. Gass, A. L. Bleloch, D. Ozkaya, *J. Electron Microsc.*, 2009, 58, 167-174.
- 31 . F.-R. Fan, D.-Y. Liu, Y.-F. Wu, S. Duan, Z.-X. Xie, Z.-Y. Jiang, Z.-Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 6949-6951.
- 32 . J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday. Soc.*, 1951, 55-75.
- 33 . F. Le, D. W. Brandl, Y. A. Urzhumov, H. Wang, J. Kundu, N. J. Halas, J. Aizpurua, P. Nordlander, *ACS Nano*, 2008, 2, 707-718.

Capítulo 5

Propiedades ópticas de nanoestructuras núcleo-coraza (nanovarillas@sílica)

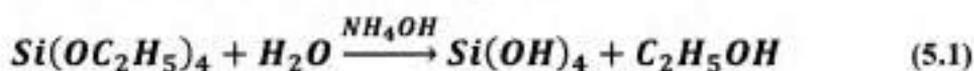
5.1	Antecedentes
5.2	Síntesis de las nanoestructuras núcleo-coraza anisotrópicas (Au@SiO ₂)
5.2.1	Formación de la coraza de SiO ₂
5.2.2	Morfología de las nanoestructuras
5.3	Propiedades ópticas de las nanoestructuras (Au@SiO ₂)
5.3.1	Análisis de la región espectral para $\lambda < 475$ nm
5.3.2	Cambios en la resonancia plasmónica longitudinal de las nanovarillas Au@SiO ₂
5.4	Determinación del grado de porosidad de la coraza de SiO ₂
5.5	Evolución espectral de las nanovarillas Au@SiO ₂ : otra evidencia de la naturaleza porosa de la coraza de sílica
5.6	Aplicaciones: Sensor de índice de refracción y sensor químico
5.7	Cálculos electrodinámicos del incremento SERS
5.8	Conclusiones
5.9	Referencias

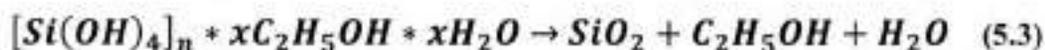
5.1 Antecedentes

Como se ha señalado en capítulos anteriores, uno de los materiales más utilizados para el recubrimiento de NPs es el dióxido de silicio (silica). Una ventaja de este material es que es uno de los más abundantes en la tierra, por lo cual tiene amplia disponibilidad, sus propiedades ópticas y mecánicas dependen de la cristalinidad del material. Por ejemplo: el cuarzo es SiO₂ cristalino, quebradizo y permeable a la radiación ultravioleta, mientras que el vidrio con estructura amorfa absorbe radiación UV, debido a la presencia de estados dentro del "band-gap". En general, el material nanoestructurado sintetizado mediante estrategias "bottom up" es cristalino, o posee dominios cristalinos y dominios amorfos. La silica nanoestructurada es por sí misma, objeto de muchos estudios¹ y se ha combinado con diversos materiales.

El protocolo más ampliamente utilizado para la síntesis de NPs de SiO₂ es el desarrollado por Stöber.² Este fue diseñado originalmente para la preparación de NPs de silica con forma y tamaño esférica bien controlada, empleando disolventes alcohólicos, catalizadores y precursores de alcóxidos^{2,3}

Los procesos de hidrólisis y condensación de los precursores de la silica pueden ser catalizados por bases o ácidos. Los precursores de silica ampliamente utilizados son los alcoxisilanos de cadena de carbono cortas, particularmente ortosilicato de tetraetilo (TEOS).⁴⁻⁶ El amoníaco e hidróxido de sodio (NaOH) son los catalizadores básicos típicos, mientras que el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido nítrico (HNO₃) pueden ser utilizados como catalizadores ácidos para la hidrólisis y condensación de TEOS, en mezclas de agua y alcohol, como se resume en las reacciones (5.1), (5.2) y (5.3). Cuando se utiliza TEOS como precursor, su hidrólisis conduce a la formación de silanol y etanol en la mezcla de solventes durante el primer paso. Estos grupos silanol reaccionan para formar oligómeros que se condensan catalíticamente a través de interacciones, mediadas por los grupos -OH. La segunda y tercera etapas son condensaciones, durante las cuales se forman las partículas de silica.





El método de Stöber se utiliza principalmente para la modificación de la superficie de las NPs con recubrimientos de sílica. Desde el inicio de su desarrollo, se ha modificado y mejorado para su uso en NPs con diferentes composiciones, tamaños, formas y química de la superficie. El método de Stöber tiene varias ventajas. En primer lugar, la síntesis puede realizarse en disolventes con una amplia gama de hidrofiliidad o hidrofobicidad. Si es necesario, un catalizador puede ser introducido para activar las superficies de las NPs. En segundo lugar, la formación de corazas de sílica no sólo evita la coalescencia de las NPs, sino que también puede generar superficies funcionales para modificaciones adicionales. En tercer lugar, un recubrimiento de sílica puede mejorar la biocompatibilidad de NPs debido a su baja toxicidad.⁶ Además, las NPs recubiertas por sílica se dispersan fácilmente en soluciones acuosas.

Bajo estas condiciones el dióxido de silicio formado no es poroso. En particular, en este trabajo se utilizó la sílica mesoporosa, ya que sus características la hacen muy atractiva para el estudio de sistemas nanodimensionados. La porosidad del material se logra mediante la inclusión de agentes porogénicos en el baño de síntesis. Las moléculas más utilizadas para este fin son anfifílicas y pueden formar micelas, vesículas, etc. (de diferentes formas y tamaños dependiendo de las moléculas y la concentración), quedando atrapadas durante la reacción de condensación formando poros en la estructura de la sílica. Los métodos de síntesis y las propiedades fisicoquímicas de estos materiales han sido ampliamente estudiados con los "*films mesoporosos*".⁷ Las NPs mesoporosas por otra parte, han sido estudiadas en menor medida, sin embargo, la obtención de sistemas dispersos mesoporosos es de gran importancia, debido a que el área expuesta es órdenes de magnitud mayor que la de nanomateriales compactos de similares tamaños. Además, desde el punto de vista económico, la síntesis de estos materiales es particularmente significativa debido a que se requiere menor cantidad de precursor para obtener mayor área "activa". Al comparar áreas superficiales con las del material compacto, se puede calificar a este proceso como altamente sustentable.^{1,8-12}

Por otra parte, como se expuso en el **capítulo 3**, las nanovarillas de oro son una de las morfologías de NPs más estudiadas, principalmente por sus interesantes

propiedades ópticas y la amplia variedad de métodos sintéticos disponibles con un buen rendimiento.¹³ Sus propiedades ópticas son muy sensibles a la geometría de la partícula, y en particular a la relación entre el eje mayor y el eje menor. Una pequeña variación en la relación de tamaños de los ejes produce un gran desplazamiento en la frecuencia del máximo de resonancia del plasmón longitudinal para una nanovarilla. En este capítulo se analiza otro efecto que produce corrimientos en la frecuencia de resonancia: el cambio en el medio dieléctrico.

Como se ha mencionado, la frecuencia donde la polarizabilidad de la NP es máxima depende entre otros, de los parámetros geométricos y del medio dieléctrico en el que está inmersa la partícula. En particular, si una nanovarilla de oro es cubierta con una coraza de otro material con una constante dieléctrica distinta a la del solvente, la posición del pico de las bandas plasmónicas será desplazada. La condición de resonancia para una resonancia plasmónica longitudinal en un esferoide prolato está dado por: $Re(\epsilon) = -\chi\epsilon_m$. Para una geometría constante ($\chi=cte.$), un aumento de ϵ_m , favorece esta condición de resonancia, ya que se satisface cuando $Re(\epsilon)$ es más negativo.¹⁴ En la **figura 2.5** del capítulo 2 podemos observar que para el oro, la parte real de la constante dieléctrica se hace más negativa, a medida que aumenta λ . Generalmente se emplea, la constante dieléctrica del agua que en la región visible es $\epsilon_{Agua}=1,77$. Teniendo en cuenta que se realizó un cubrimiento con sílica, cuya constante dieléctrica en el visible de $\epsilon_{silica}=2,10$. La condición de resonancia se satisfecerá a longitudes mayores. Esto debería producir un corrimiento batocrómico de la posición de resonancia plasmónica, sin embargo, el resultado no es tan sencillo de analizar debido a la presencia del surfactante en la solución. Este detergente es utilizado para inducir metaestabilidad en los baños de síntesis (ver **capítulo 3**) y para asistir el crecimiento anisotrópico de las NPs en el método del sembrado, por lo tanto es un componente siempre presente en las soluciones coloidales obtenidas mediante este método.

El CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio), es una molécula ampliamente utilizada como agente porogénico en la síntesis de materiales mesoporosos, generando poros tipo canales de un tamaño cercano a 8 nm, cuando se encuentra en concentraciones superiores a la concentración micelar crítica (CMC). Para este detergente en agua a 25°C, la CMC es próxima a $1 \times 10^{-3}M$. Considerando que las concentraciones de CTAB utilizadas en los baños de crecimiento son ampliamente

superiores (0,1 M), es de esperar que las corazas de sílica formadas en presencia del mismo no sean compactas, sino que tengan una gran cantidad de poros en su estructura. Esto causa que los corrimientos observados en la frecuencia de resonancia no sean los esperados (para una coraza de SiO_2 compacta).

Este tipo de sistemas nanoparticulados, donde una NP metálica es circundada por una coraza mesoporosa, puede aplicarse como sensor del medio dieléctrico. Esto es así debido a que el solvente puede llenar los poros de la sílica produciendo un cambio del índice de refracción (y por lo tanto de la constante dieléctrica) promedio del entorno en el que está inmersa la NP. Como consecuencia, la resonancia plasmónica longitudinal de la NP plasmónica, se desplazará en energía. Por otra parte, por su naturaleza porosa, la coraza podría ser permeable a analitos que se encuentran en la solución coloidal, de modo que al aproximarse estas moléculas a la superficie metálica, las señales espectroscópicas Raman se verán incrementadas y el sistema podrá ser utilizado para la detección ultrasensible de analitos permeables a la coraza porosa.

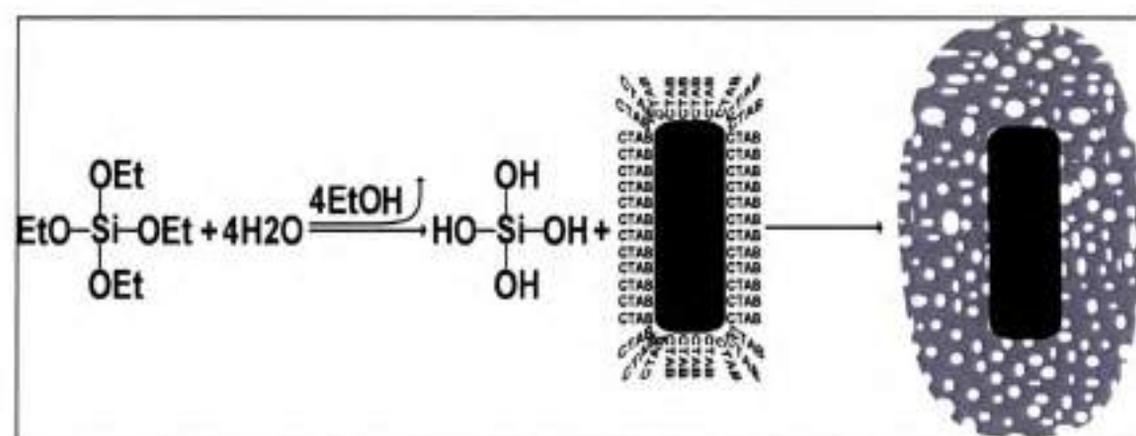
5.2 Síntesis de las nanoestructuras núcleo-coraza anisotrópicas ($\text{Au}@\text{SiO}_2$)

5.2.1 Formación de la coraza de SiO_2

La síntesis de las nanoestructuras fue llevada a cabo utilizando una estrategia sintética que combina el método de sembrado (para la obtención de las nanovarillas de Au) y en una segunda etapa, la generación de la coraza mesoporosa de SiO_2 . A partir de estudios anteriores (**capítulo 3**) se desprende que mediante el uso de semillas con 3 horas de envejecimiento y un tiempo de crecimiento de 5 días, se obtienen nanovarillas con un buen rendimiento, cuyas dimensiones son 10-20 nm en el eje menor y 40-60 nm de eje mayor, siendo la relación entre ejes cercana a 3,5. Las nanovarillas sintetizadas mostraron ser bastante monodispersas, con un ancho de la banda plasmónica longitudinal en los espectros, relativamente estrecha. El proceso de formación de la nanocoraza de SiO_2 fue adaptado de la literatura. El método consiste en una variante del método de Stöber utilizando el tetraetoxiortosilano (TEOS), como precursor de SiO_2 .

En el **esquema 5.1** se muestran las etapas de formación de la nanocoraza de sílica. Las soluciones coloidales de nanovarillas sintetizadas inicialmente fueron centrifugadas a fin de eliminar el exceso de CTAB de la solución. La centrifugación se llevó a cabo a 10000 rpm durante 30 minutos y luego de esta etapa, el sobrenadante se retira y puede ser re-suspendido en agua destilada. Si bien el CTAB es el agente que produce los poros en la sílica, su concentración demasiado elevada, perjudica la formación de la coraza ya que favorece la nucleación homogénea de la sílica. El proceso de centrifugado es una etapa sintética crítica, ya que es deseable tener una concentración relativamente baja y controlada del CTAB. Pero al mismo tiempo, debido a que este detergente es el estabilizante de las nanovarillas en la solución coloidal, se debe tener el cuidado cuando se disminuye demasiado la concentración de CTAB en solución, ya que la solución coloidal puede tornarse inestable con la consecuente precipitación de las NPs.

Una vez retirado el exceso de CTAB, se aumenta el pH del medio mediante el agregado de hidróxido de sodio hasta alcanzar un pH final entre 9 y 10. Este paso es necesario ya que el medio básico cataliza la hidrólisis del precursor. La solución de crecimiento de la coraza se completa con el agregado de inyecciones de soluciones de TEOS en etanol cada 30 minutos hasta alcanzar una concentración de precursor deseada ($7 \times 10^{-4}M$).



Esquema 5.1 Etapas de la formación de la nanocoraza de sílica sobre la superficie de las nanovarillas de Au.

Durante la formación de la coraza de sílica las moléculas de tetraetoxisilano reaccionan con las moléculas de agua formando el tetrahidroxiortosilano (THOS), el

cual nuclea homogéneamente, formando nanoesferas de sílica (un subproducto de la síntesis). En las condiciones apropiadas, también se produce la reacción de condensación sobre la superficie de las nanovarillas formando así la coraza de sílica, donde se libera una molécula de agua al reaccionar dos moléculas de THOS. La porosidad de la coraza formada depende casi exclusivamente de la cantidad de CTAB presente en el medio de reacción. Es por esto, que en cierta medida se puede controlar el grado de porosidad del material resultante, regulando la concentración de CTAB. En los experimentos presentados se utilizaron dos concentraciones de CTAB, por encima y por debajo de la CMC.

5.2.2 Morfología de las nanoestructuras

En la **figura 5.1** se muestran imágenes TEM de los productos y subproductos de síntesis para NPs producidas con una concentración de CTAB en la solución de crecimiento de $5 \times 10^{-3}\text{M}$ (paneles a y c) y concentraciones menores a la CMC (aproximadamente $1 \times 10^{-4}\text{M}$) (paneles b y d). Cabe destacar que la concentración inicial de TEOS es la misma en todos los experimentos ($7 \times 10^{-4}\text{M}$). En ambas condiciones experimentales se observa la formación de subproductos, principalmente de NPs de sílica percibidas con mayor claridad cuando la concentración de detergente es baja. Estas nanoestructuras de sílica son el resultado de la nucleación homogénea de la sílica. Como se discute más adelante, este subproducto de síntesis puede ser usado como referencia para determinar el grado de porosidad de las corazas formadas, ya que la sección eficaz de dispersión de las NPs de SiO_2 depende fuertemente de su porosidad.

Una característica distintiva en las imágenes TEM de la **figura 5.1** es la disminución drástica del espesor de la coraza que se destaca cuando la concentración de CTAB es incrementada desde $\approx 1 \times 10^{-4}\text{M}$ hasta $5 \times 10^{-3}\text{M}$. El análisis de las imágenes TEM muestra que el espesor es 10-15 nm para la mayor concentración de CTAB utilizada, y 30-35 nm para la concentración menor.

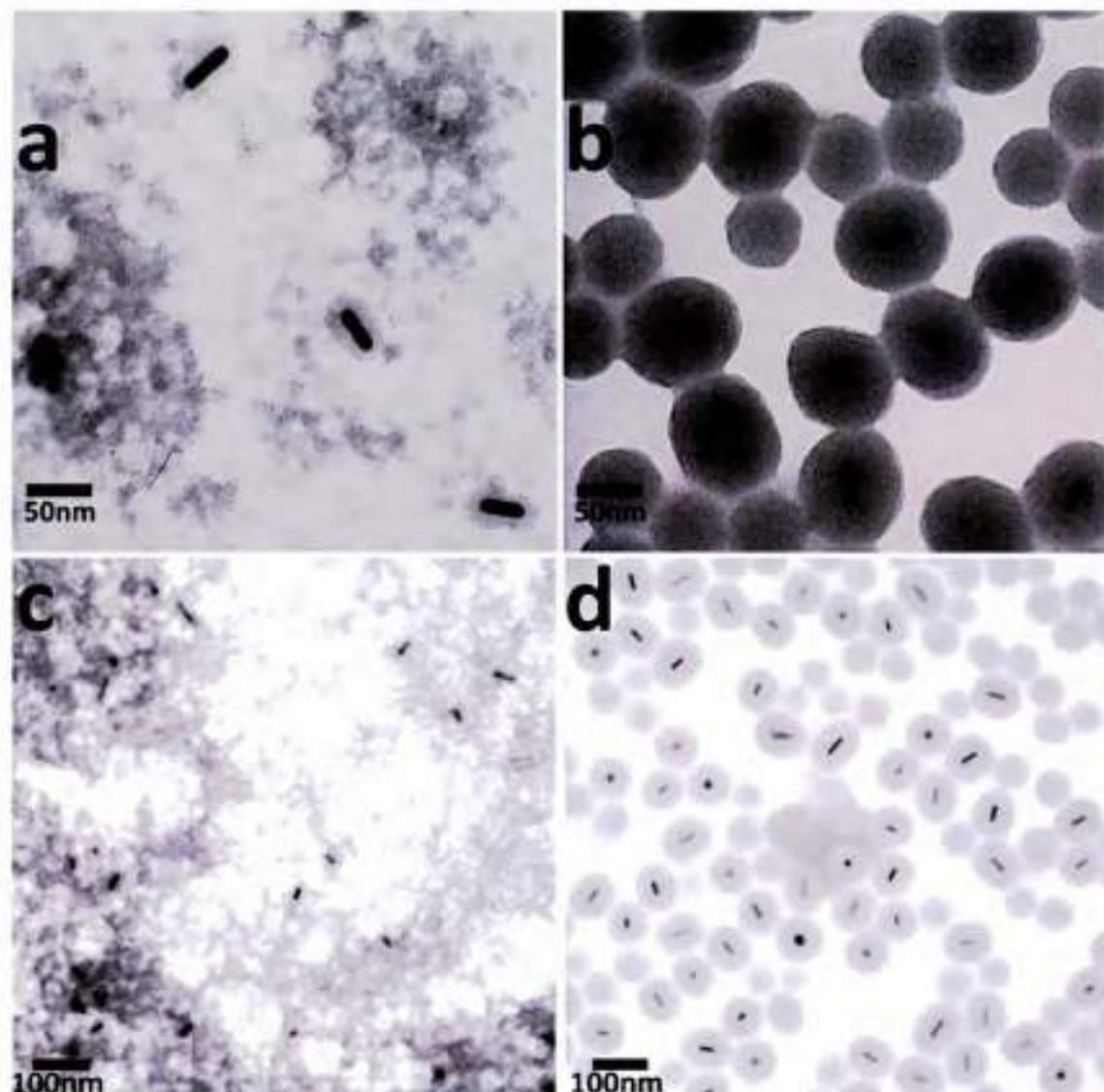


Figura 5.1 . Imágenes TEM de los productos y subproductos de síntesis en presencia de CTAB $5 \times 10^{-3}M$ (paneles a y c) y CTAB en concentración menor a la CMC ($1 \times 10^{-4}M$) (paneles b y d).

A partir de la inspección de las imágenes TEM se puede observar ligeramente que la coraza de sílica tiene una cierta estructura de poros o canales, si bien la microscopía TEM convencional no puede determinar concluyentemente este aspecto. En la literatura se han informado síntesis similares donde mediante STEM (como se indica en el **capítulo 4**) se logra una resolución que permite determinar la naturaleza mesoporosa de la coraza (**figura 5.2**).¹⁵ En la **figura 5.2a** se muestra una imagen TEM, donde la estructura observada es equivalente a las mostradas anteriormente. Cuando en lugar del modo de transmisión, se utiliza el detector de electrones secundarios se puede

observar el detalle de la estructura de las partículas núcleo-coraza, la misma es altamente rugosa en la superficie y presenta una gran cantidad de poros y canales en la coraza. Esta particularidad tiene consecuencias importantes para aplicaciones de estos sistemas, tales como la detección de moléculas y la catálisis de reacciones.

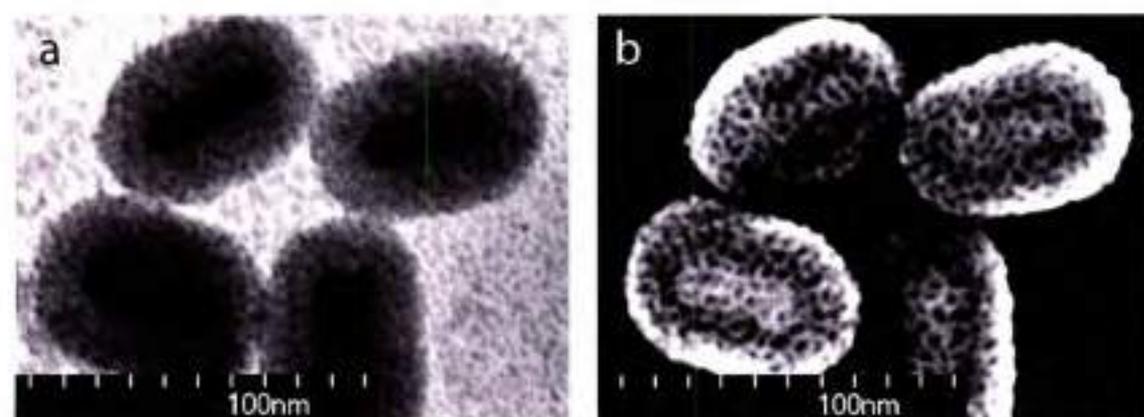


Figura 5.2 . Imágenes STEM de nanoestructuras núcleo-coraza (Au@SiO_2), a) electrones transmitidos, b) electrones secundarios. Imagen extraída de la referencia 15.

5.3 Propiedades ópticas de las nanoestructuras (Au@SiO_2)

En la presente sección se muestra el análisis comparativo de las propiedades ópticas de las nanovarillas Au@SiO_2 obtenidas bajo distintas condiciones experimentales. La **figura 5.3a** y **5.3b** (líneas rojas de trazo) corresponden a las nanovarillas con espesores de sílica de 10-15 nm (obtenidas con una concentración de CTAB de $1 \times 10^{-4}\text{M}$) y de 30-35 nm de espesor (producidas con una concentración de CTAB de $5 \times 10^{-3}\text{M}$), respectivamente. Como referencia se muestran también en línea continua los espectros de extinción de las nanovarillas de partida.

Con el fin de estudiar los cambios de las características más notables, observadas antes y después de la formación de la coraza de sílica en las nanovarillas de Au, se analizaron tres zonas espectrales: La región de longitudes de onda menores a $\lambda < 475 \text{ nm}$, la zona correspondiente a la excitación del modo transversal de las nanovarillas ($475 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$) y la región asignada a la excitación del modo plasmónico longitudinal.

La región para $\lambda < 475 \text{ nm}$, permite inferir características importantes sobre la naturaleza de la sílica formada sobre las nanovarillas. En una primera inspección de esta

región, se observa que al formarse la coraza de sílica en ambos casos, se observa un incremento en la extinción, siendo éste notablemente mayor cuando las estructuras se forman a concentraciones bajas de CTAB.

En la región correspondiente a la excitación del plasmón transversal no se logran observar corrimientos. Por el contrario, la resonancia plasmónica longitudinal experimenta corrimientos hipso- y batocrómicos, dependiendo de la concentración del detergente (superior o inferior a la CMC) con el que se obtienen la coraza de sílica. CMC.

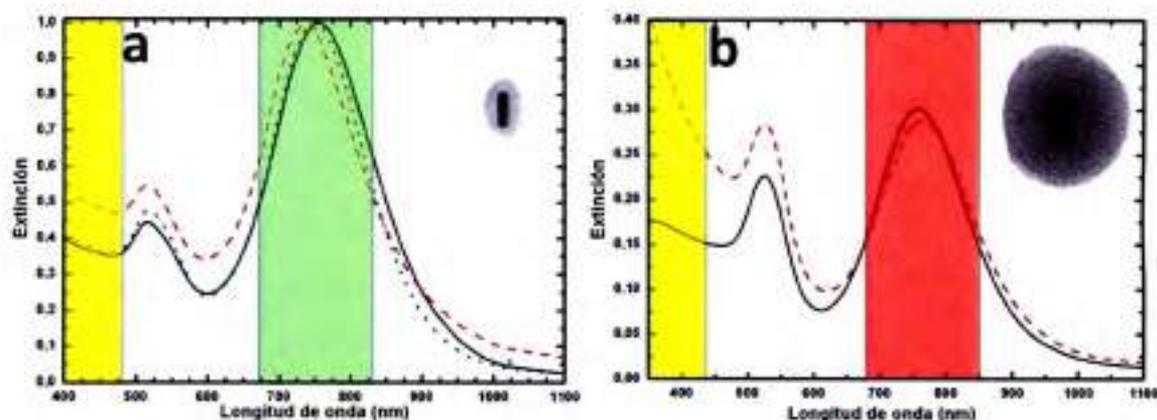


Figura 5.3 . Espectros de extinción de las NPs núcleo-coraza cuando la concentración de CTAB durante la formación de la coraza es de a) $[CTAB]= 5 \times 10^{-3}M$ y b) $[CTAB]= 1 \times 10^{-3}M$. En líneas negras continua y rojas de trazos, los espectro de extinción de las nanovarillas antes y después de la modificación con sílica, respectivamente.

5.3.1 Análisis de la región espectral para $\lambda < 475 \text{ nm}$

Como se ha mencionado, junto a la formación de la coraza de sílica en las nanovarillas de Au, se distinguen NPs esféricas de sílica que nuclean homogéneamente. El espectro característico de las nanoesferas de sílica (como de materiales en los que la constante dieléctrica sólo tiene una componente real, siendo la parte imaginaria nula) muestra un crecimiento monótonico, pseudohiperbólico de la extinción a medida que disminuye λ .¹⁶ Este hecho se puede explicar considerando el límite cuasi-electrostático, la sección eficaz de dispersión y de absorción como se desarrolla en la **sección 2.4** puede expresarse mediante las **ecuaciones 5.4** y **5.5**:

$$C_{dis} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha(\omega)|^2 \quad (5.4)$$

$$C_{abs} = k \text{Im}(\alpha(\omega)) \quad (5.5)$$

teniendo en cuenta que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ y $\alpha(\omega)$ es la polarizabilidad en función de la frecuencia de excitación. En el caso de materiales como la sílica, el espectro de extinción está dominado por la dispersión la cual re-escribiendo la **ecuación 5.4** queda proporcional a λ^{-4} .

$$C_{ext} \approx C_{dts} = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} |\alpha(\omega)|^2 \sim \frac{1}{\lambda^4} \quad (5.6)$$

Como

$$\alpha(\omega) = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m} \quad (5.7)$$

donde ϵ_l es la constante dieléctrica de la NP de sílica y ϵ_m es la del medio. Dado que ϵ_l y ϵ_m son poco dependientes de $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ y ambas son positivas, el denominador no puede cancelarse, por lo que la polarizabilidad $\alpha(\omega)$ tendrá un valor mayor cuando la diferencia entre las constantes dieléctricas del material y del medio en el numerador, es mayor. En esa situación, la extinción será mayor. Debido a que la ϵ_m no cambia sustancialmente para las dos condiciones experimentales utilizadas, la hipótesis que permite explicar este resultado es considerar que el cambio se debe a la constante dieléctrica de la NP de sílica.

La constante dieléctrica de la NP de sílica puede cambiar considerando que su naturaleza no es compacta sino porosa, dando lugar a una constante dieléctrica efectiva que es intermedia entre la constante dieléctrica del agua (que ocupa el interior de los poros) y la de la sílica (es decir, entre 1,77 y 2,1).

Para calcular la constante dieléctrica efectiva (ϵ_{ef}) se recurrió a la teoría de medio efectivo desarrollada por Maxwell Garnet.¹⁷ En esta teoría ϵ_{ef} viene dado por:

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_{matriz} \left[1 + \frac{3f \left(\frac{\epsilon_{inc} - \epsilon_{matriz}}{\epsilon_{inc} + 2\epsilon_{matriz}} \right)}{1 - f \left(\frac{\epsilon_{inc} - \epsilon_{matriz}}{\epsilon_{inc} + 2\epsilon_{matriz}} \right)} \right] \quad (5.8)$$

En esta ecuación ϵ_{matriz} es la constante dieléctrica de la matriz de sílica, f es la fracción de volumen de las inclusiones (consideradas esféricas) dentro de la matriz de sílica y ϵ_{inc} es la constante dieléctrica de las inclusiones, para este caso particular H_2O .

Un cálculo electrodinámico representativo de la influencia del grado de porosidad de la sílica en el espectro de extinción para esferas de sílica, fue realizado utilizando el método DDA, que es mostrado en la **figura 5.4a**. El espectro de extinción calculado de la figura 4 corresponde a esferas de sílica de 60 nm de diámetro, considerando sílica compacta (línea roja) o sílica porosa con una fracción de volumen

$f = \frac{V_{H_2O}}{V_{sílica}} = 0,8$ (espectro verde). Nótese que con $f=0$ (sílica compacta), $\epsilon_{ef} = \epsilon_{sílica} = 2,1$; mientras que con $f=0,8$ $\epsilon_{ef} = 1,83$.

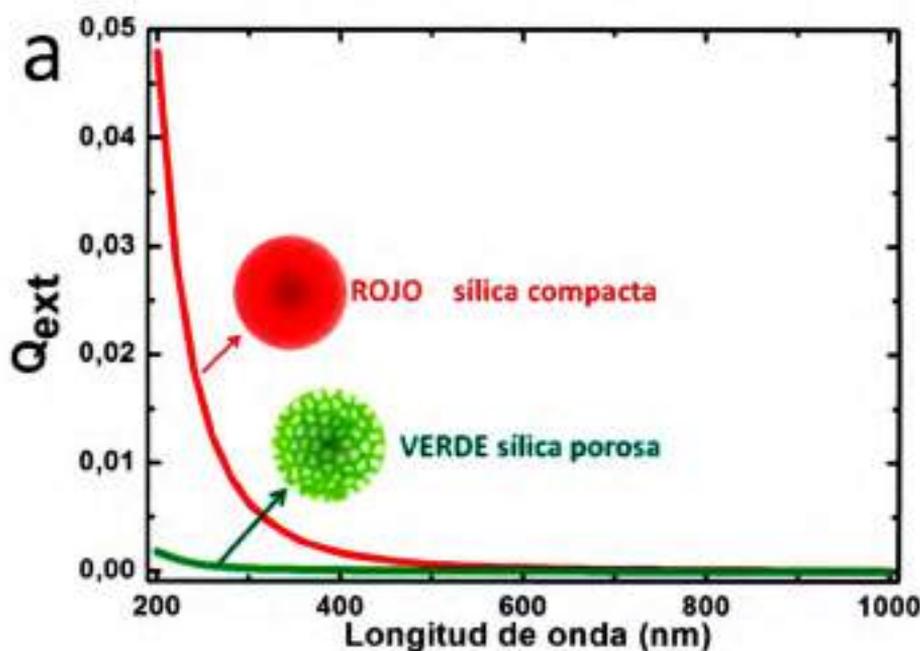


Figura 5.4 . Espectros de extinción modelados para nanoesferas de sílica de 60 nm de diámetro utilizando DDA. Para el modelado se utilizó como medio agua $\epsilon_m=1,77$ y una partícula con ϵ efectivo dado por Maxwell Garnett (**ecuación 5.8**). Donde las inclusiones fueron agua en una matriz de sílica $\epsilon_{matriz} = 2,10$. La línea roja corresponde a sílica compacta $f=0$ y la línea verde a sílica mesoporosa con $f=0,8$.

Según lo analizado previamente en las expresiones cuasielectrostáticas en la **ecuación 5.4** como en el numerador, la diferencia $\epsilon_{ef} - \epsilon_m$ es significativamente menor para las NPs de sílica porosa (1,83 - 1,77) que para sílica compacta (2,1 - 1,77), la extinción es mucho menor para la sílica porosa. Este hecho permite explicar lo observado para $\lambda <$

475 nm en los espectros de extinción de la **figura 5.3**. En el espectro de la figura 3b el cambio más pronunciado en la extinción y la disminución de la misma con el aumento de $\lambda = (1/\lambda^4)$ se debe a la formación de sílica compacta mientras que el leve aumento observado en la **figura 5.3a**, se puede explicar si las esferas de SiO₂ formadas presentan un significativo grado de porosidad.

Si bien con estas evidencias espectrales y mediante el análisis correspondiente se puede inferir la formación de esferas de SiO₂ porosas, los datos espectrales en esta región no permiten inferir el grado de porosidad. Como se comenta en la **sección 5.3.2**, es necesario analizar el comportamiento de la resonancia plasmónica longitudinal, para obtener datos más cuantitativos sobre este aspecto.

Otra región de interés es la comprendida entre 475 nm y 600 nm, donde se encuentra la resonancia plasmónica transversal de las nanovarillas Au@SiO₂. Lamentablemente, en esta región espectral existe un solapamiento entre la resonancia plasmónica de las esferas de Au y la resonancia asociada al eje menor de la nanovarilla. Este hecho explica, en cierta forma, por qué el espectro simulado para nanovarillas tiene a $\lambda=510$ nm una extinción menor a la observada experimentalmente. Debido a la presencia de este solapamiento, los corrimientos de esta resonancia no pueden distinguirse claramente en los espectros experimentales.

5.3.2 Cambios en la resonancia plasmónica longitudinal de las nanovarillas Au@SiO₂

La otra región espectral de interés en la **figura 5.3**, es la resonancia plasmónica longitudinal. Al considerar la expresión para esferoides en el límite cuasi-electrostático:

$$\alpha = vol \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{3\epsilon_m + 3L_l(\epsilon - \epsilon_m)} \right) \quad (5.9)$$

la condición de resonancia se produce cuando

$$Re(\epsilon) = \left(1 - \frac{1}{L_l} \right) \epsilon_m \quad (5.10)$$

como fue descrito en el **capítulo 5.3**, donde el factor L_i es un factor geométrico que depende de la relación entre los ejes. En el caso particular de una esfera $L_i=1/3$ por lo que la condición es la conocida $Re(\epsilon)=-2\epsilon_m$. Mediante la **ecuación 5.10** se puede observar que además de la geometría de la partícula, la constante dieléctrica del medio en el que la partícula está inmersa, puede determinar la condición de resonancia. Si se considera que la geometría de las NPs es constante, implica que el factor que determina la posición del máximo de la resonancia es ϵ_m . La expresión de la polarizabilidad para un esferoide núcleo-coraza es más compleja, ya que se deben tener en consideración otros factores como la relación entre los volúmenes del núcleo y de la coraza (f), las constantes dieléctricas del núcleo y de la coraza (ϵ_1, ϵ_2), y sus respectivos factores geométricos $L_3^{(1)}$ y $L_3^{(2)}$ según la siguiente relación:

$$\alpha = vol \left(\frac{((\epsilon_2 - \epsilon_m) [\epsilon_2 + (\epsilon_1 - \epsilon_2) (L_3^{(1)} - f L_3^{(2)})] + f \epsilon_2 (\epsilon_1 - \epsilon_2))}{([\epsilon_2 + (\epsilon_1 - \epsilon_2) (L_3^{(1)} - f L_3^{(2)})] [\epsilon_m + (\epsilon_2 - \epsilon_m) L_3^{(2)}] + f L_3^{(2)} \epsilon_2 (\epsilon_1 - \epsilon_2))} \right) \quad (5.11)$$

La condición de resonancia está dada por una expresión compleja que depende entre otros factores, del espesor de la coraza.

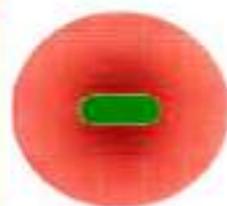
Tomando en consideración que la constante dieléctrica de una coraza de sílica porosa es similar a la del medio en el que está inmerso, el denominador de la ecuación 8 queda expresado como $([\epsilon_2 + (\epsilon_1 - \epsilon_2) (L_3^{(1)})] \epsilon_m)$ y la condición de resonancia, es similar a la presentada en la **ecuación 5.10**:

$$Re(\epsilon_1) = \left(1 - \frac{1}{L_3^{(1)}}\right) \epsilon_2 \quad (5.12)$$

la posición del máximo de resonancia es dependiente de la constante dieléctrica (porosidad) de la coraza, pero no de su espesor.

A fin de corroborar esta condición, se realizaron cálculos utilizando el método DDA para modelar las nanoestructuras núcleo-coraza. El nano-objeto modelado, consiste en un cilindro de oro con las terminaciones en forma de hemiesferas, circundado por una coraza homogénea en forma de elipsoide "prolato", y de índice de refracción variable (como se muestra en el **esquema 5.2**). El nano-objeto teórico se discretizó en casi 400000 dipolos para la descripción de la nanoestructura.

Núcleo:	Coraza Sistema1:	Coraza Sistema2:
Eje mayor: 37nm	Eje mayor: 59nm	Eje mayor: 93nm
Eje menor: 10nm	Eje menor: 34nm	Eje menor: 82nm
RA: 3.7	RA: 1.7	RA: 1.15



Esquema 5.2 Parámetros utilizados en las simulaciones DDA de las nanoestructuras núcleo-coraza. RA: es la relación entre los ejes.

Con el objeto de descartar que el espesor de la coraza es el responsable de los corrimientos observados experimentalmente, se realizó el modelado teórico de dos nanoestructuras con los parámetros morfológicos expuestos en el **esquema 5.2**, manteniendo la misma constante dieléctrica ($f=0,8$). Los espectros calculados se muestran en la **figura 5.5a**. La longitud de onda del máximo no parece tener dependencia con respecto al espesor de la coraza de sílica, como se describe en el límite cuasielectrostático (**ecuación 5.12**).

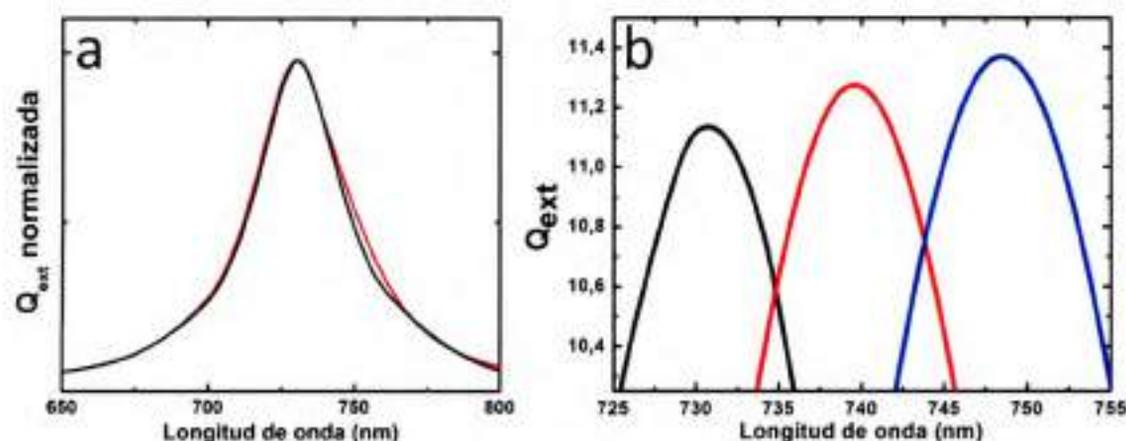


Figura 5.5 . Espectros de extinción modelados de NPs núcleo-coraza en función de a) el espesor de la coraza de SiO_2 (sistema modelado 1 línea negra y 2 línea roja) y b) la constante dieléctrica efectiva de la coraza 1,83 (curva negra); 1,98 (curva roja) y 2,10 (curva azul)).

Por otra parte, se realizaron otros cálculos variando la constante dieléctrica efectiva de la coraza. Como se muestra en la **figura 5.5b**, cuando el espesor de la coraza de sílica es 12 nm, la posición de la banda se modifica en función del factor de llenado f de la coraza. El máximo de extinción está centrado a 731 nm (línea negra), 740 nm (línea roja) y 748,5 nm (línea azul), cuando la constante dieléctrica efectiva de la coraza

es 1,83; 1,98 y 2,10, respectivamente. Como se ha mencionado, este efecto depende de la porosidad de la coraza, pudiendo lograrse estas tres condiciones cuando el factor de llenado (f) es 0,8; 0,4 y 0. En este sentido, mediante el análisis de los corrimientos en la longitud de onda máxima de la resonancia plasmónica se puede determinar la porosidad de la coraza.

5.4 Determinación del grado de porosidad de la coraza de SiO_2

Utilizando la información proveniente de los modelados, combinados con los datos experimentales, se logra establecer un protocolo para la determinación de la porosidad de las corazas de sílica. Para nanoestructuras sintetizadas en las mismas condiciones experimentales que las mostradas en la **figura 5.3**, primero se realiza un análisis estadístico de las imágenes TEM para determinar las dimensiones promedio del núcleo y la coraza. Luego, se lleva a cabo el modelado determinando de esa manera el grado de porosidad de la coraza de sílica para las diferentes concentraciones de CTAB. Los resultados obtenidos se muestran en la **figura 5.6**, donde en líneas verdes continuas y de trazos, se muestran los espectros experimentales y modelados de las NPs núcleo-coraza cuando la concentración de CTAB es 5×10^{-3} M. Mientras que en rojo, los correspondientes espectros cuando la concentración de CTAB es 1×10^{-4} M. Finalmente (en negro) se muestran los espectros de las nanovarillas iniciales. Existe una marcada diferencia entre el ancho a media altura de los espectros calculados con respecto a los espectros experimentales. Esta diferencia es principalmente consecuencia de la polidispersión en los tamaños de las nanovarillas de Au. La **ecuación 5.10**, establece que para partículas pequeñas, la posición de la resonancia depende del factor geométrico L_i , y por lo tanto, de la relación entre los ejes de la nanovarilla. Al estar presentes en la solución de nanovarillas con una distribución de L_i , la banda plasmónica de la muestra es ancha. En la **tabla 5.1** se resumen los valores obtenidos a partir de los modelados electrodinámicos, donde puede apreciarse que ambas corazas de sílica tienen naturaleza porosa ($f = 0,4$ y $0,8$), siendo más porosa la que fue sintetizada en presencia de una concentración alta de surfactante. La constante dieléctrica del medio utilizada para el modelado de las nanovarillas de Au fue 1,89, ya que se ha considerado el efecto del surfactante adsorbido.

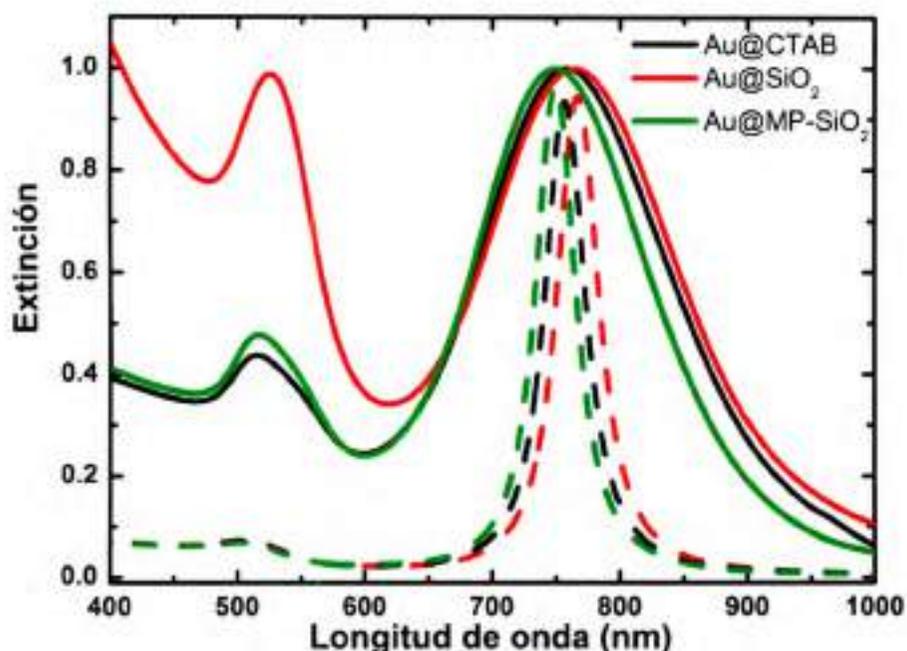


Figura 5.6 . Espectros de extinción experimentales (línea continua) y modelados (línea a trazos) de las NPs núcleo-coraza. Las líneas negras corresponden a los espectros de las nanovarillas utilizadas como núcleos, las líneas verdes a las NPs núcleo-coraza donde $[CTAB] = 5 \times 10^{-3} M$ y las líneas rojas a NPs núcleo-coraza donde la $[CTAB] \approx 1 \times 10^{-4} M$.

Tabla 5.1 . Parámetros y datos obtenidos a partir del modelado electrodinámico de las NPs núcleo y núcleo-coraza.

	[CTAB]	λ_{max}	$\epsilon_{efectiva}$	f_{H2O}
Au@SiO₂	$\approx 1 \times 10^{-4} M$	767.0 nm	1.97	~ 0.4
Nanovarillas de Au	0,1M	756.0 nm	1.89	----
Au@SiO₂	$5 \times 10^{-3} M$	749.0 nm	1.84	~ 0.8

Es destacable el hecho de que el factor de llenado en la coraza de mayor porosidad fue 0,8, lo que significa que el 80% del volumen de la coraza está formado por agua, y sólo el 20% es sílica. Esta información puede ser comparada con un arreglo de esferas hexagonal compacto, donde el máximo porcentaje de volumen ocupado es 76%.¹⁸ En nuestro caso particular, la coraza necesariamente debe estar formada por poros en forma de "canales", por lo que, la migración del solvente y de moléculas a través de ésta, puede considerarse un proceso factible.

5.5 Evolución espectral de las nanovarillas Au@SiO₂: otra evidencia de la naturaleza porosa de la coraza de sílica

Como ha sido descrito en el **capítulo 3**, la morfología de las partículas de una solución coloidal puede variar en el tiempo debido a mecanismos de optimización geométrica, como lo es el madurado de Ostwald.¹⁹ Así se expuso que luego de una semana desde su síntesis una solución coloidal contenía principalmente "nanohuesos" y nanocubos, y luego de 2 meses de almacenamiento a temperatura ambiente, experimenta un cambio morfológico transformándose en nanovarillas y cubooctahedros. Estos cambios en la morfología de las partículas produce modificaciones en las propiedades ópticas del sistema, siendo este aspecto un efecto no deseado cuando se requiere alta estabilidad. Una de las maneras de mantener la morfología de las NPs metálicas inalteradas y por ende, mantener sus propiedades ópticas, es mediante su protección con otro material. En el presente estudio la coraza de sílica podría actuar como una matriz rígida que impida dichas modificaciones.

En la **figura 5.7** se compara la evolución espectroscópica temporal de nanovarillas en ausencia y en presencia de una coraza protectora de sílica. Como puede observarse en la **figura 5.7a** el espectro de extinción de las nanovarillas de oro sin sílica cambia drásticamente durante dos meses de almacenamiento, la banda del plasmón longitudinal exhibe un corrimiento hipsocrómico, lo cual indica que la relación de aspecto de las NPs ha disminuido. Por otra parte, si bien las partículas de sílica, especialmente la sílica mesoporosa es susceptible a su disolución en soluciones de pH básicos, luego de 2 meses de almacenamiento la variación espectral de la muestra

conteniendo nanoestructuras núcleo-coraza es muy pequeña. Los pequeños cambios observados pueden ser debidos a que la nanovarilla de oro no está completamente aislada de la solución, sino que está conectada por medio de los canales de la sílica mesoporosa.

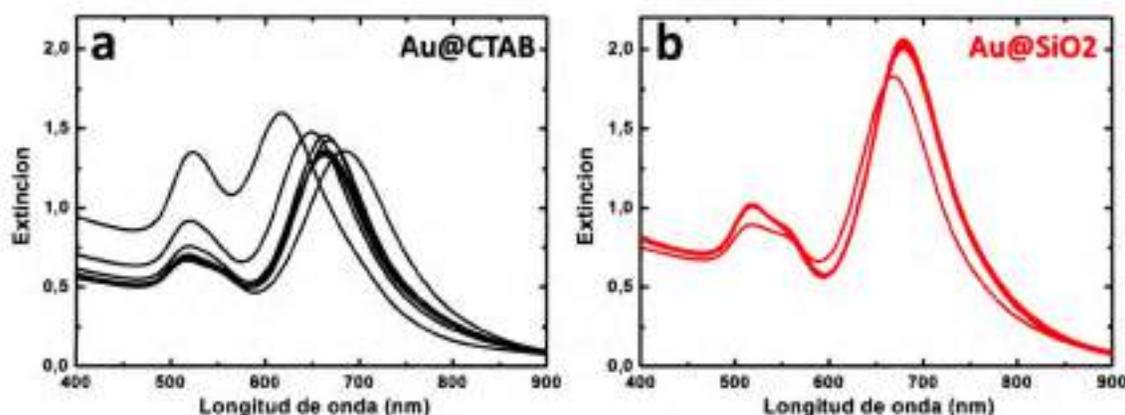


Figura 5.7 . Espectros de extinción registrados a distintos tiempos durante un período de dos meses de almacenamiento de a) nanovarillas de Au y b) NPs núcleo-coraza (Au@SiO_2).

En las imágenes TEM que se muestran en la **figura 5.8** se observa claramente la evolución morfológica temporal que ocurre en las nanovarillas sin coraza de sílica. La forma de las puntas se ha optimizado, cambiando desde redondeadas hasta alcanzar una forma cónica (panel a).²⁰ Uno de los cambios notables observados es el aumento en el ancho de las partículas, razón por la cual la relación entre los ejes disminuye y la banda del modo longitudinal se desplaza a longitudes de onda menores. A modo comparativo, en el panel c se muestran los histogramas de las dimensiones del eje menor de las nanovarillas, medido a distintos tiempos de almacenamiento. El eje menor es 22 ± 3 nm para las varillas sin coraza, mientras que para las NPs núcleo-coraza es de 18 ± 3 nm (panel b). De esta forma se demuestra que las partículas núcleo-coraza preservan sus propiedades ópticas casi inalteradas en periodos prolongados de tiempo, en comparación con las nanovarillas sin coraza. Esto es muy importante ya que para poder utilizar este tipo de sistemas en diferentes aplicaciones, un requisito fundamental es que sean robustos y que conserven sus características en el tiempo.



Figura 5.8 . Imágenes TEM de a) nanovarillas de Au y b) NPs Au@SiO₂ luego de dos meses de almacenamiento. En el panel c se muestran los histogramas para la distribución de dimensiones del eje menor de las nanovarillas de Au, en ambas estructuras.

5.6 Aplicaciones: Sensor de índice de refracción y sensor químico

Debido a que las nanovarillas de Au están recubiertas con sílica, las partículas pueden ser dispersadas en diferentes solventes.²¹ Por otra parte, su naturaleza porosa permitirá que el solvente o medio externo difunda por los poros, modificándose la constante dieléctrica efectiva de la coraza de sílica de acuerdo al índice de refracción del solvente. Por lo tanto, para diferentes solventes la respuesta espectral debería depender de la naturaleza del solvente. Para comprobar esta hipótesis, se realizaron experimentos dispersando las NPs Au@SiO₂ en agua y en una mezcla 50/50 de agua/etilenglicol. La constante dieléctrica del etilenglicol es 2,04. En la **figura 5.9a y b** se observa que el máximo de extinción se desplaza hacia longitudes de onda mayores al utilizar la mezcla de solventes en lugar de H₂O. Esto se debe a que hay un aumento de la constante dieléctrica del medio (la constante dieléctrica de la mezcla de solventes es aproximadamente 1,90). De esta forma la constante dieléctrica de la coraza cambia de 1,84 a 1,94, cuando la porosidad es 80%. Si bien el corrimiento espectral del máximo es sólo de 4 nm, éste es suficiente para ser detectado por la mayoría de los instrumentos convencionales.

Por lo anteriormente expuesto, resulta claro que este tipo de nanoestructuras tienen el potencial de ser utilizadas como sensores de distintos medios dieléctricos. No es el objetivo de este trabajo de tesis, realizar un análisis del potencial analítico de este

sistema experimental por lo que no ahondaremos en este aspecto. En la literatura se encuentran algunos ejemplos sobre la aplicación de estos sistemas a la detección de biomoléculas e incluso su utilización clínica.²²

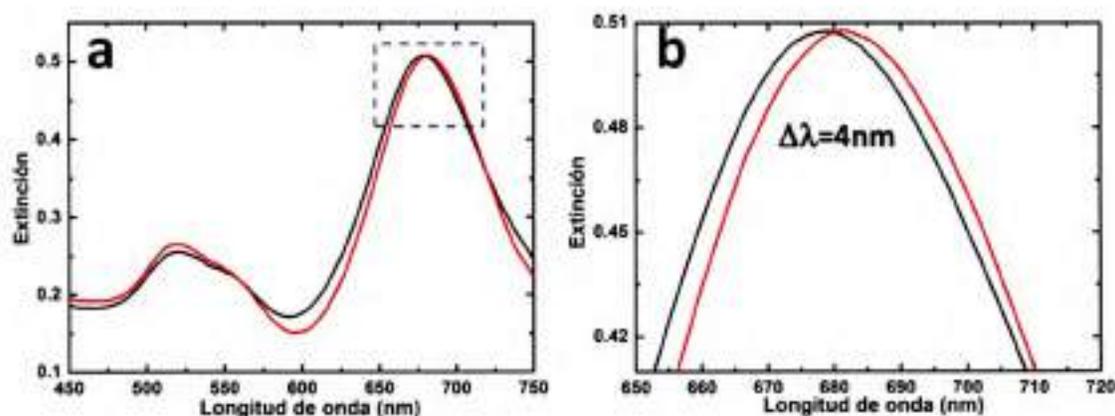


Figura 5.9 . Espectros de extinción de las partículas núcleo-coraza al ser suspendidas en agua (curva negra) o en una mezcla 50/50 (v/v) etilenglicol/agua (curva roja).

Otra de las posibles aplicaciones para este tipo de nanoestructuras consiste en su empleo en sensores químicos.²³ Como se discutió en la **sección 6** en el **capítulo 4**, una de las características más sobresalientes de las NPs metálicas, es la de incrementar enormemente las señales espectroscópicas. Este fenómeno es debido al aumento del campo eléctrico en las proximidades de la partícula. Más específicamente en la espectroscopia SERS, donde los incrementos de la señales dependen aproximadamente del campo eléctrico sobre la superficie metálica, elevado a la cuarta potencia.

A continuación se detallan experimentos que permiten comparar el incremento de la dispersión Raman entre estos sistemas. Los mismos fueron efectuados empleando rodamina 6G como molécula sonda en concentraciones micromolares (1×10^{-5} M). En la **figura 5.10** se muestra el espectro SERS de la rodamina 6G disuelta en la solución coloidal de las NPs núcleo-coraza. Si bien los incrementos no son tan importantes, los modos vibracionales más intensos de la molécula, tales como el "stretching" C-O-C a aprox. 1300 cm^{-1} , el "stretching" de los carbonos aromáticos a 1361 cm^{-1} , el "stretching" C-H a 1533 cm^{-1} , etc., tienen una intensidad apreciable. Los factores de incremento experimentales observados, tienen valores que varían entre 10^2 y 10^3 lo que es esperable para NPs aisladas. Los factores de incremento fueron determinados mediante la relación

entre las áreas de la banda de "stretching" C-C de los carbonos aromáticos en 1650 cm^{-1} y 1361 cm^{-1} , con respecto al espectro de la molécula sonda con una concentración de $1 \times 10^{-3}\text{ M}$ en ausencia de las NPs.

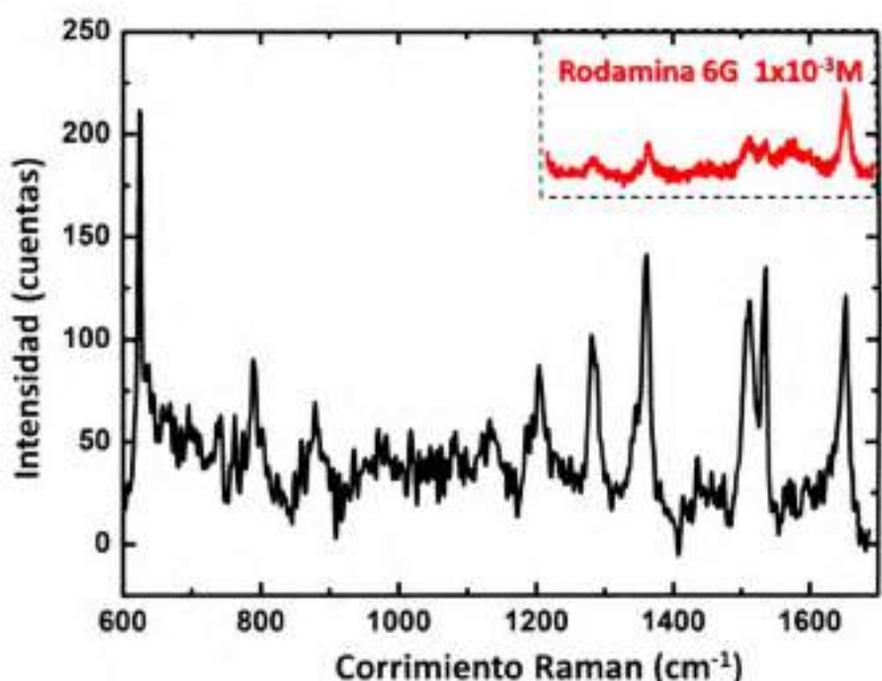


Figura 5.10 . Espectro SERS de rodamina 6G $1 \times 10^{-5}\text{ M}$ disuelta en la solución coloidal de NPs ($\text{Au}@\text{SiO}_2$). En el recuadro superior se muestra el espectro Raman de rodamina 6G $1 \times 10^{-3}\text{ M}$ en ausencia de NPs. $\lambda_{\text{exc}} = 633\text{ nm}$.

5.7 Cálculos electrodinámicos del incremento SERS

La explicación de los incrementos observados en la dispersión Raman, fue alcanzada al considerar la naturaleza porosa de la coraza de sílica. En el **capítulo 2.4** vimos que las nanoestructuras metálicas producen la exaltación del campo eléctrico con respecto al campo incidente en las proximidades de la superficie $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|$. El incremento del campo disminuye fuertemente con la distancia, al alejarse de la superficie metálica. En este tipo de estructuras, las corazas de materiales que interaccionan levemente con la luz, como en este caso la sílica, actúan como espaciadores. Por este motivo, en una nanoestructura con una coraza de sílica ancha (como las que se observan en las imágenes TEM de la **figura 5.1**), el incremento producido debe ser leve. En la **figura 5.11**, la línea punteada representa el perímetro de la coraza de sílica, es decir, la región donde se adsorberían las moléculas prueba.

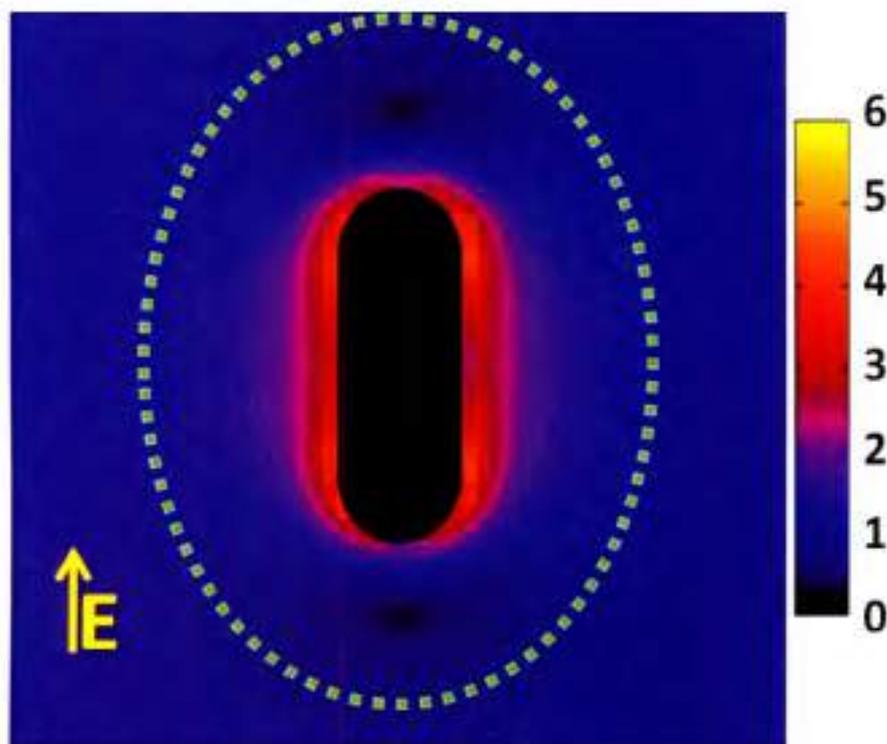


Figura 5.11 . Distribución del campo eléctrico $|E/E_0|$ en NPs núcleo coraza, la línea verde punteada representa el perímetro de la coraza de SiO_2 .

El incremento de campo eléctrico en esa región se encuentra comprendido en el intervalo $1.5 \leq |E/E_0| \leq 2$. Como el incremento en la señal Raman es proporcional a $|E/E_0|^4$, el máximo incremento en SERS sería de 16 veces. Sin embargo en el presente sistema experimental, el incremento observado se encuentra entre 10^2 y 10^3 . Esta diferencia podría deberse a que la coraza, en este caso, es mesoporosa. En ese caso, debido al alto grado de porosidad de la coraza, las moléculas del del analito tendrán la capacidad de difundir hacia la superficie metálica donde el campo eléctrico $|E/E_0| \approx 6$, alcanzándose de esta foma incrementos SERS de alrededor de 1250, valor que está de acuerdo con lo observado experimentalmente.

5.8 Conclusiones

Las estructuras núcleo-coraza conformadas por un núcleo de Au y coraza de sílica mesoporosa, demostraron ser sistemas experimentales muy versátiles. Desde el punto de vista sintético, mediante un protocolo experimental sencillo y robusto, donde

se puede controlar la porosidad de la coraza al modificar la concentración de CTAB en la síntesis. El grado de porosidad del material fue determinado a partir de los corrimientos observados en los espectros de extinción y por su correlación con los resultados del modelado electrodinámico, utilizando teorías del medio efectivo. A altas concentraciones de CTAB se encontró que un 80% de la coraza formada estaba compuesta por agua, demostrando así la existencia de poros y canales, que conectan el medio de dispersión con la superficie de la nanovarilla de Au. La coraza aún siendo mesoporosa, permitió preservar casi inalteradas las características ópticas de las nanovarillas durante un tiempo prolongado de almacenamiento. Este tipo de estructuras ha demostrado ser eficiente en el sensado de medios dieléctricos, además de incrementar las señales Raman de analitos, pudiendo utilizarse como sensor químico altamente sensible.

5.9 Referencias

1. S-H Wu, C-Y Mou, H-P Lin. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 3862-3875.
2. W. Stober, A. Fink, E. Bohn. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26, 62-69.
3. L. M. LizMarzan, M. Giersig, P. Mulvaney. *Langmuir*, 1996, 12, (18), 4329-4335.
4. W. J. Chen, P. J. Tsai, Y. C. Chen. *Small*, 2008, 4, (4), 485-491.
5. G. C. Chen, C. Y. Kuo, S. Y. Lu. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88, (2), 277-283.
6. M. Giersig, T. Ung, L. M. LizMarzan, P. Mulvaney. *Advanced Materials*, 1997, 9, (7), 570-575.
7. Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink. *Nature*, 1997, 389, 364-368.
8. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 1992, 359, 710-712.

9. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, 63, 988-992
10. S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton. *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2300-2310.
11. J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 56-77.
12. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 3216-3251.
13. B. Nikoobakht, M. El-Sayed. *Chem. of Materials*, 2003, 15, 1957-1962.
14. E. R. Encina, E. A. Coronado. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 16796-16801.
15. I. Gorelikov, N. Matsuura. *Nano Lett.*, 2008, 8, 369-373.
16. I. H. Malitson. *J. Opt. Soc. Am.*, 1965, 55, 1205-1208
17. C. F. Bohrem, D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* 1983, New York, Wiley - Interscience
18. T. C. Hales. *J. Computational Applied Math*, 1992, 44, 41-76.
19. M. A. Pérez, Growth mechanisms of metal nanoparticles. *Recent Advances in Nanoscience*, 2007.
20. J. Edgar, A. M. McDonagh, M. B. Cortie. *ACS Nano.*, 2012, 6, 1116-1125.
21. H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, J. Wang. *Langmuir*, 2008, 24, 5233-5237.
22. C. Wu, Q. Xu. *Langmuir*, 2009, 25, 9441-9446.
23. R. Sanci, M. Volkan. *Sensors and Actuators B*, 2009, 139, 150-155.

*Parte II Agregados de
Nanopartículas y
acoplamiento plasmónico*

Capítulo 6

6.1 *Conceptos generales*

6.2 *Acoplamiento plasmónico
(NPs/NPs)*

6.3 *Agregados lineales (1D)*

6.4 *Agregados 2D*

6.5 *Agregados 3D*

6.6 *Resumen*

6.7 *Referencias*

Formación y propiedades ópticas de nanoagregados



6.1 *Conceptos generales*

La investigación en Plasmónica, durante las últimas décadas, ha logrado producir avances significativos en el entendimiento de las propiedades ópticas de los sistemas nanodimensionados. Desde los primeros estudios realizados en sistemas simples como NPs esféricas, hasta los actuales avances en la síntesis y caracterización de los sistemas nanoestructurados se han proporcionado cada vez mayores desafíos para la comprensión de sus propiedades ópticas. Como se ha indicado en el **capítulo 3**, las NPs pueden considerarse como las unidades de construcción en la arquitectura de un sistema en la nanoescala. Sin embargo, en la actualidad los dispositivos nanodimensionados, distan mucho de estar compuestos simplemente por NPs. Por el contrario, están conformados por una red de sofisticadas interacciones entre componentes ópticos, electrónicos, químicos, etc. Para poder avanzar en esa dirección, ha sido necesario desarrollar métodos específicos de medición, protocolos, etc. que permitan controlar detalladamente el proceso de "ensamble" de los componentes que forman las estructuras.

Como se ha mencionado a lo largo del trabajo de tesis, uno de los aspectos que ha impulsado el "boom" de la investigación en la escala "nano", es que las NPs poseen propiedades que difieren tanto de las propiedades del material masivo como de las propiedades de los átomos que las componen.¹ Una de las causas de la aparición de comportamientos diferentes al material masivo es su significativamente mayor relación área/volumen. Por esta razón, los fenómenos que acontecen en la superficie de los nanosistemas, alteran significativamente su comportamiento siendo la modificación superficial de las NPs, un proceso de gran importancia en la "construcción" de sistemas complejos.

En términos generales, las NPs pueden formarse por diferentes metodologías, que pueden clasificarse como "*bottom up*" o "*top down*", dependiendo de la forma de obtención de las estructuras^{2,3} y en físicos o químicos, según cuál sea el principio empleado en la síntesis.^{4,5}

En este trabajo de tesis la síntesis de la mayoría de las NPs fue realizada mediante métodos de la química coloidal, principalmente en soluciones acuosas. El resultado de estas síntesis son dispersiones coloidales en un medio electrolítico donde su estabilidad depende de la concentración del electrolito. Las partículas del medio disperso pueden estar estabilizadas por diferentes mecanismos electrostáticos o estéricos los cuales no serán discutidos en detalle aquí. (ver referencia 6). En general, los coloides son sistemas materiales termodinámicamente inestables, es decir que energéticamente están desfavorecidos, siendo más estable el material masivo.⁷ El proceso favorecido termodinámicamente es el sinterizado de las partículas, i.e, la formación de una partícula de mayor tamaño a partir de partículas más pequeñas del medio disperso. El sinterizado puede ocurrir por diferentes mecanismos como el madurado de Ostwald, donde procesos simultáneos de disolución deposición producen la disminución del tamaño de las partículas con dimensiones inferiores a un tamaño crítico y promueven el crecimiento de aquellas con mayor tamaño. Otro mecanismo de sinterizado requiere la aproximación de las partículas a distancias muy cortas entre sí, de tal forma de estar en contacto. Con respecto a este último mecanismo, se puede mencionar que la "estabilidad" aparente de los sistemas coloidales se debe a que la transición del coloide a un material masivo es cinéticamente lenta (alta energía de activación).

Según la teoría **DLVO** (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) desarrollada para dispersiones coloidales en medios electrolíticos, la curva de energía potencial de interacción interpartícula en función de la distancia es fuertemente dependiente de la concentración de electrolito. Cuando la del electrolito es baja, la curva exhibe una gran energía de activación para su acercamiento y por lo tanto, las partículas se mantendrán dispersas. Si la fuerza iónica del medio es intermedia, la barrera de potencial disminuye y se puede generar un mínimo secundario que corresponde a la floculación de las partículas.⁸ Finalmente, para concentraciones de electrolito elevadas, no hay barrera de potencial, el sistema no es estable y tenderá al mínimo primario (agregación).

Este mecanismo de estabilización electrostático es el más importante en dispersiones coloidales acuosas. Por ejemplo en el caso de la síntesis de Turkevich, el estabilizante es el citrato de sodio, por lo que los aniones citrato se repelen con los citratos de las otras NPs y de esta manera, evitan la aglomeración.⁹

Otro mecanismo que puede operar en la estabilización de las dispersiones coloidales de NPs es la denominada estabilización estérica, el cual puede operar si la superficie de la nanopartícula está recubierta con macromoléculas (ejemplo con polímeros o moléculas voluminosas).¹⁰ El mecanismo de la estabilización estérica es independiente del entorno eléctrico y su importancia es debida a que las macromoléculas que están adsorbidas sobre la superficie de las partículas, crean una barrera de difusión que evita el crecimiento y la aglomeración de las partículas. Aspectos a tener en cuenta en este caso, son la permitividad dieléctrica del medio y la alta solubilidad del polímero o macromolécula.¹¹

6.2 Acoplamiento plasmónico (NPs/NPs)

Como se ha desarrollado en la *parte I* del trabajo de tesis, una de las nanoestructuras más simples son las partículas esféricas. Las propiedades ópticas de estos sistemas han sido ampliamente estudiadas. Es conocido que debido al fenómeno de la resonancia del plasmón superficial, en las inmediaciones de las NPs, el campo electromagnético se encuentra exaltado. Además, las secciones eficaces de absorción, extinción y dispersión son grandes. Estas propiedades dependen del material, la forma, el medio dieléctrico, etc. Así por ejemplo, la λ_{ex} máxima para nanoesferas de Au de 10 nm de diámetro dispersas en agua se encuentra cercana a ~520 nm, mientras que para nanoesferas de Ag, del mismo diámetro, la λ_{ex} máxima ocurre a ~410 nm en agua.

Sin embargo, cuando dos de éstas partículas se aproximan entre sí, la respuesta óptica global del sistema se modifica drásticamente. Este fenómeno es el *acoplamiento plasmónico*, de gran interés por parte de la comunidad científica debido a múltiples motivos. Al acoplarse las NPs, en el espacio interpartícula (del inglés "gap"), la exaltación del campo electromagnético es órdenes de magnitud superior respecto a la nanopartícula aislada. Como se ha visto, numerosas señales en diversas espectroscopías son incrementadas por medio de mecanismos electromagnéticos, por lo tanto en los llamados "agregados" de NPs la señales obtenidas son también órdenes de magnitud mayores en relación al incremento logrado por las NPs aisladas. Los primeros estudios reportando espectros SERS de moléculas únicas por ejemplo, han empleado agregados de NPs de Ag. Además, mediante el acoplamiento plasmónico se han logrado diseñar dispositivos dobladores de frecuencia,¹² sensores bioquímicos,¹³ etc.

Las propiedades de campo lejano también se ven afectadas por la presencia de otra nanopartícula. En términos generales, la banda característica de una nanoesfera, se desdobra en presencia de otra nanopartícula. Como se ha mencionado, la condición de resonancia en el límite cuasi-electrostático para una esfera es:

$$\epsilon'_{res} = -2\epsilon_0 \quad (6.1)$$

donde ϵ'_{res} es el valor de la parte real de la constante dieléctrica del metal a la longitud de onda de resonancia y ϵ_0 es la constante dieléctrica del medio.

En el caso de nanoesferas acopladas existen dos condiciones de resonancia. Trazando un paralelismo con lo observado para las nanovarillas, estas resonancias corresponden a los modos longitudinal y transversal. El modo longitudinal (es decir, cuando el vector campo eléctrico es paralelo al eje interpartícula corresponde a la **ecuación 6.2**.¹⁴

$$\epsilon'_{res} = -\frac{8\sigma^3+1}{4\sigma^3-1}\epsilon_0 \quad (6.2)$$

En este caso, la dependencia de la constante dieléctrica no sólo ocurre con relación al material y al medio, sino que intervienen también el parámetro σ , el cual es un parámetro geométrico que da cuenta de la distancia interpartícula relativa, es decir la separación entre las NPs, normalizada con el valor del diámetro.

$$\sigma = D/2a \quad (6.3)$$

En la **ecuación 6.3**, D corresponde a la distancia entre los centros de las NPs, mientras que a corresponde al radio de las NPs. El modo transversal se debe al acoplamiento cuando el vector campo eléctrico es perpendicular al eje interpartícula (modo transversal). En ese caso la condición de resonancia está dada por la **ecuación 6.4**.

$$\epsilon'_{res} = -\frac{16\sigma^3-1}{8\sigma^3+1}\epsilon_0 \quad (6.4)$$

En el límite cuando la distancia entre las NPs es muy grande (σ tiende a infinito) y ambas **ecuaciones (6.2 y 6.4)**, convergen en el valor de la **ecuación (6.1)**, lo cual es razonable dado que a estas distancia, no hay acoplamiento plasmónico y por lo tanto la condición de resonancia es la de una nanopartícula aislada. En el otro extremo, cuando

las NPs están en contacto $\sigma=1$, la condición de resonancia para el modo longitudinal es $\epsilon'_{res} = -3\epsilon_0$. En ambos casos, oro y plata, la parte real de la constante dieléctrica es más negativa a mayores longitudes de onda, siendo esperable que este modo se desplace batocrómicamente, cuando las NPs están acopladas.

Las características del cambio en las propiedades ópticas de campo lejano en función de la distancia entre las NPs ha inspirado a diversos grupos de investigación a utilizar este efecto para medir distancias nanométricas, por lo que un par de NPs plasmónicas funciona como una "regla plasmónica",^{15,16} ya que la longitud de onda del máximo de extinción dependerá de la distancia entre las NPs. Un efecto similar aplicado principalmente en la biología es el FRET (Förster Resonance Energy Transfer)¹⁷ donde la magnitud de la transferencia de energía entre el donador y el aceptor sirve a modo de regla para saber la distancia entre los mismos.

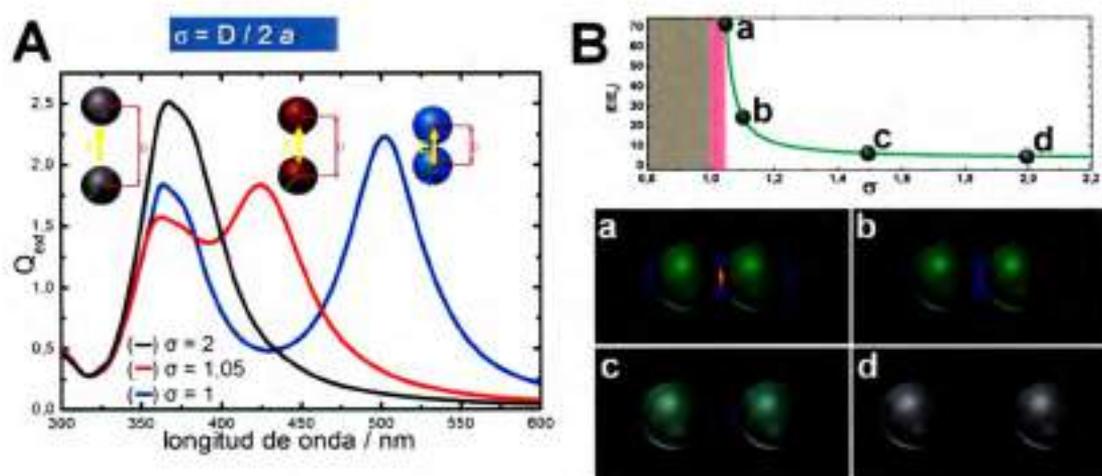


Figura 6.1 . Cálculos electrodinámicos para dímeros de NPs. A) espectros de extinción de dímeros de NPs de Ag de 60 nm en vacío a diferentes valores de σ . B) Comportamiento del incremento de campo eléctrico (E/E_0) para dímeros de NPs de Au de 20 nm en función σ a) 1, b) 2, c) 10 y d) 20 nm. El medio dieléctrico considerado en el cálculo es agua.

En el panel B de la **figura 6.1** se muestran los resultados obtenidos con cálculos electrodinámicos de campo lejano en dímeros de NPs de Ag de 60 nm de diámetro en

vacio (panel A). En el panel B, se muestra la dependencia del incremento del campo electromagnético, en función de σ para dímeros de NPs Au de 20 nm de diámetro.

Como puede observarse en la **figura 6.1A**, a medida que las NPs de Ag se aproximan, se aprecia un desdoblamiento de la banda plasmónica a 370 nm, y la aparición de la señal correspondiente al modo longitudinal que se desplaza hasta aproximadamente 500 nm, cuando las NPs están en contacto. Además como también puede determinarse a partir del análisis de la **ecuación 6.2**, el corrimiento del modo longitudinal es más notable, cuando σ tiene valores entre 1,2 y 1.

Como se ha comentado, una de las características destacables del acoplamiento de NPs es la gran exaltación de campo eléctrico generada en la región interpartícula. En la figura 6.1B se pueden diferenciar 3 regiones en la curva de aproximación. La primera región corresponde a valores de $\sigma > 1,05$, cuando la distancia entre la superficie de las NPs es mayor a 1 nm. En esta región se observa una exaltación de campo la cual adquiere valores de $|E/E_0| = 4,35$ cuando $\sigma = 6$, a $|E/E_0| = 73,6$ cuando $\sigma = 1,05$. Veremos así que el incremento del campo está localizado en el "gap" entre las partículas. Por ejemplo una molécula localizada en esa región, considerando la aproximación de $|E/E_0|^4$ tendría un incremento SERS estimado de $2,9 \times 10^7$. Otra región resaltada en la figura (zona color magenta) es la correspondiente a distancias entre las superficies metálicas menores a 1 nm. Cabe destacar que la distancia interpartícula limita el tamaño de las moléculas prueba. En esta región los cálculos electrodinámicos convencionales, no describen correctamente el sistema, debido a los efectos no-locales.^{18,19} En la actualidad se están realizando esfuerzos para que mediante correcciones a la constante dieléctrica del material sea posible describir correctamente esta región. En una visión simplificada del fenómeno, debido a los efectos no-locales, el aumento exponencial del incremento de campo que predice la electrodinámica clásica, a medida que las NPs se aproximan a esas distancias, se atenúa e incluso se observa una disminución del campo.²⁰ Finalmente, la región de σ inferiores a 1 (zona de color gris) es una región prohibida porque no se considera la situación de percolación de las NPs.

Cabe destacar que los análisis realizados para el acoplamiento entre dos NPs pueden ser extrapolados a la descripción del comportamiento colectivo de agregados de NPs.

En las siguientes secciones se presentan los resultados para tres sistemas experimentales donde se han utilizado diferentes puentes moleculares para producir

procesos de agregación en soluciones coloidales de NPs de Au y Ag. La respuesta óptica de *campo lejano* y *cercano*, fue determinada mediante mediciones de espectroscopía UV-visible y Raman. A la vez que estos resultados fueron modelados mediante la teoría de Mie para múltiples partículas. Las propiedades ópticas de los agregados producidos pueden ser descriptas por modelos de diferente dimensionalidad (**sección 6.3 1D**, **sección 6.4 2D** y **sección 6.5 3D**).

6.3 Agregados lineales (1D)

Variaciones del espectro de extinción durante el proceso de agregación y correlaciones con el tamaño del agregado

Agregados lineales: dímeros, trímeros y cadenas de NPs fueron obtenidos mediante la adición de complejos de rutenio (II) a soluciones coloidales de NPs de Au. Estos complejos son de gran importancia ya que son utilizados para terapias fotodinámicas^{21,22} debido a su carácter de excelentes fluoróforos. Para este estudio se utilizaron dos complejos de Ru (II). El tris(5-amino-1,10-fenantrolina)rutenio(II) $[\text{Ru}(5\text{-NH}_2\text{1,10-Fen})_3]^{2+}$ y el tris(5-cloro-1,10-fenantrolina)rutenio(II) $[\text{Ru}(5\text{-Cl1,10-Fen})_3]^{2+}$, donde el contraión para ambos fue el anión cloruro. En estos complejos, la carga global, está determinada por la carga del catión organometálico del complejo de rutenio de carga positiva. Este catión, al interactuar con la densidad de carga negativa de las NPs de Au estabilizadas con los aniones citrato, induce el proceso de agregación impulsado por la atracción electrostática.

En la **figura 6.2** se muestran los espectros de extinción de NPs de Au de 60 nm cuando se utilizan diferentes relaciones entre la concentración de moléculas de $[\text{Ru}(5\text{-NH}_2\text{1,10-Fen})_3]^{2+}$ respecto a la concentración de NPs. Como puede observarse hay una marcada dependencia de la variación de la extinción de las soluciones respecto a la concentración de complejo utilizada. Cuando esta relación es pequeña (**figura 6.2A**) la agregación se produce lentamente y se observa la aparición de un hombro en el espectro ubicado a aproximadamente $\lambda=700$ nm. Sin embargo, cuando la concentración de complejo es 10 veces mayor que en la solución anterior, la agregación de las NPs es mucho más evidente ya que sólo 1 minuto después de la adición del complejo, se observa la aparición de una banda ancha alrededor de $\lambda=750$ nm, que crece en

intensidad y se desplaza a longitudes de onda mayores. Por lo tanto, es esperable que siguiendo esta tendencia, a medida que la concentración de complejo aumente la agregación sea aún más marcada. Por el contrario, como puede visualizarse en la **figura 6.2C**, y aún más elocuentemente en la **figura 6.2D**, cuando la relación entre las concentraciones del complejo metálico y las NPs es muy grande (1×10^7), no se observa la agregación de las NPs.

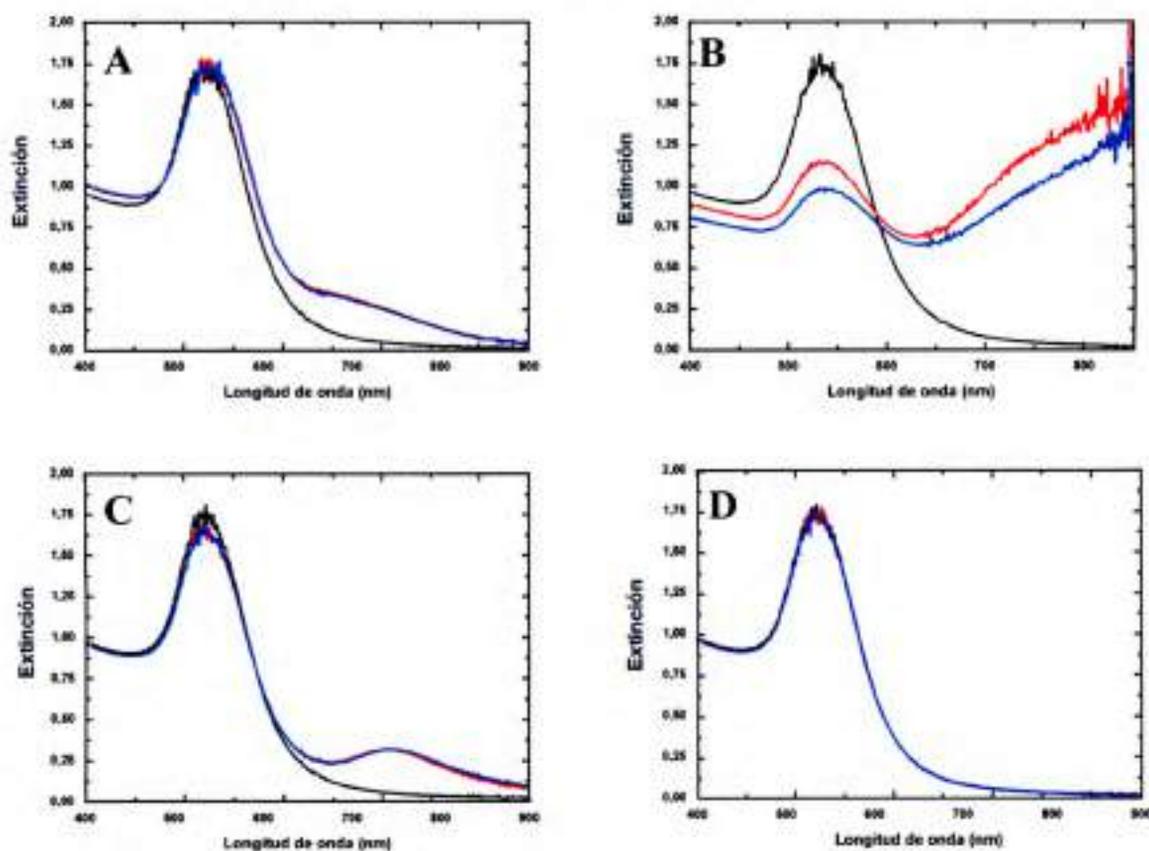


Figura 6.2 . Espectros de extinción de NPs de Au de 60 nm en presencia de diferentes relaciones entre las de moléculas de $[Ru(5-NH_2,10-Fen)_3]^{2+}$ respecto a las NPs. (A) 1×10^3 , B) 1×10^4 , C) 1×10^5 , D) 1×10^7), antes (negro), luego de un minuto (azul) y luego de 8 minutos (rojo) del adición del complejo.

Una de las posibles explicaciones para este fenómeno contraintuitivo es que cuando el complejo de Ru se encuentra en concentraciones no tan elevadas, actúa como puente con carga positiva entre las NPs con densidad de carga neta negativa. En cambio cuando el complejo se encuentra a la más alta relación estudiada, actúa ya no como agente de agregación, sino estabilizando las NPs.

Para comprobar esta hipótesis se efectuaron experimentos adicionando el complejo a dispersiones de NPs, con una misma concentración final de complejo pero variando el protocolo experimental: en una muestra la solución de NPs se eluye gradualmente mientras que en otra la adición es instantánea. En la muestra donde la adición fue progresiva, las NPs se agregan, mientras que donde fue instantánea no.



Figura 6.3 . a) Espectros de extinción de NPs de 35 nm de diámetro diferentes tiempos de agregación después de la adición de $4 \times 10^{-11} \text{M}$ de complejo de tris(5-amino-1,10-fenantrolina)rutenio(II). Imágenes TEM en dos estadios del proceso de agregación b) 13 minutos y c) 35 minutos.

En vista de estos estudios previos, para producir los agregados de NPs se utilizaron concentraciones de complejo bajas. Incluso a concentraciones inferiores a la concentración de NPs ($\sim 10^{-10} \text{M}$) se observa la formación de agregados como se muestra en la **figura 6.3a** para NPs de Au de 35 nm de diámetro en presencia de $4 \times 10^{-11} \text{M}$ de $[\text{Ru}(5\text{-NH}_2\text{1,10-Fen})_3]^{2+}$. Este hecho se evidencia espectralmente ya que se forma la banda correspondiente al acoplamiento plasmónico entre $\lambda=700\text{-}800 \text{ nm}$, la cual aumenta de intensidad durante el tiempo de agregación. La detección de moléculas en concentraciones picomolares mediante espectroscopia UV-visible, se logra indirectamente utilizando a las NPs como sensores moleculares. Como puede observarse en la **figura 6.3b** cuando el tiempo de agregación es pequeño, se encuentran agregados de pocas NPs, principalmente dímeros y otros agregados de pocas esferas. Transcurridos 35 minutos luego de la adición de las moléculas de complejo, las imágenes TEM evidencian la presencia de agregados lineales (1D) de varias NPs. Un posible mecanismo de formación de estas cadenas podría explicarse considerando un proceso de adición secuencial de NPs o pequeños agregados (ej. dímeros), durante el tiempo de agregación.

En una primera inspección de las imágenes TEM, a los 13 minutos de agregación es notoria la cantidad de dímeros presentes. Para realizar un análisis estadístico de la distribución de tamaños de agregados se analizaron más de 500 NPs de diversas imágenes TEM de baja magnificación. En la **figura 6.4**, se observa que la mayoría de las NPs están formando agregados pequeños. A los 8 minutos de la adición del complejo, la solución coloidal se encuentra parcialmente agregada ya que transcurren los primeros estadios de la agregación, por esta razón, una gran proporción de las NPs no se encuentran agregadas. Sin embargo también está presente una importante cantidad de dímeros de NPs, finalmente para este estadios de la agregación no se observan agregados de un gran número de NPs.

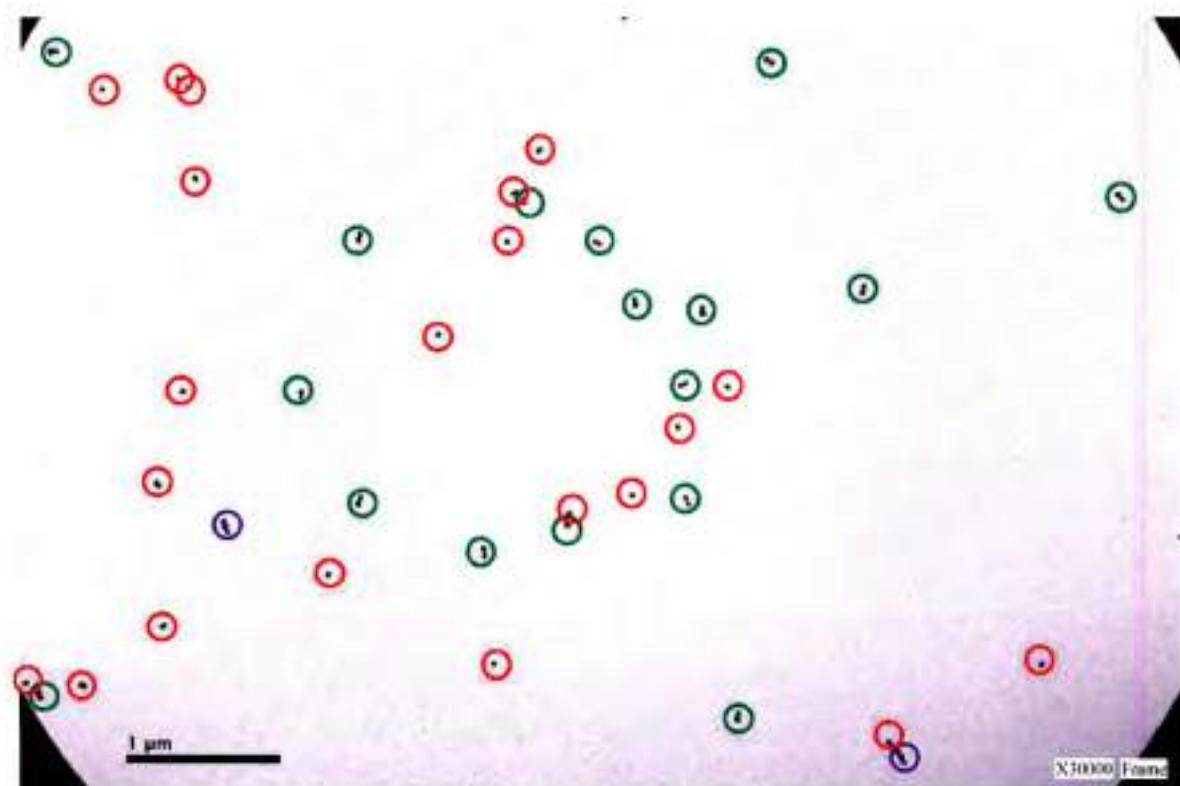


Figura 6.4 . Imagen TEM de baja magnificación de la solución de NPs a los 8 minutos de la adición de $4 \times 10^{-11} \text{M}$ de $[\text{Ru}(5\text{-NH}_2, 10\text{-Fen})_3]^{2+}$. Se han destacado con círculos rojos, verdes y violetas, la presencia de NPs aisladas, dímeros de NPs o agregados con más de dos NPs.

Los porcentajes obtenidos mediante el análisis estadístico son diferentes según se analicen respecto al número de NPs o al número de agregados de NPs. Si se efectúa el análisis respecto al número de NPs, se encuentra que 38% de las NPs no se ha

agregado, 36% está formado dimeros y 26% restante forma parte de agregado con más de dos NPs (principalmente trimeros). Si en cambio consideramos porcentajes de agregados de NPs, el 73% de los agregados son dimeros y el 20% son trimeros y sólo el 7% restante de los agregados están formados por más de tres NPs.

En la **figura 6.5**, se comparan los espectros de extinción experimentales (**figura 6.5a**) y modelados (**figura 6.5b**) adquiridos durante el proceso de agregación, cuando se utiliza 4×10^{-11} M de $[\text{Ru}(5\text{-NH}_2, 10\text{-Fen})_3]^{2+}$. A medida que transcurre el tiempo de agregación la intensidad de la banda plasmónica ubicada a los $\lambda=525$ nm y que puede asignarse a la resonancia del plasmón superficial de las esferas de Au en agua sin formar agregados, disminuye en intensidad. A su vez, en la región entre 700 y 800 nm, hay un aumento en la extinción. La formación de esta nueva banda, guarda relación con la formación de los agregados. En la **figura 6.5b**, se muestra el espectro calculado mediante GMM de una nanopartícula de Au de 35 nm de diámetro en agua, la máxima extinción se encuentra a los 525 nm y a longitudes de onda mayores decrece pronunciadamente. En los dimeros (espectro rojo) se observa dos resonancias, ubicadas a $\lambda=530$ nm y $\lambda=600$ nm, correspondiente a las resonancias transversales y longitudinales, respectivamente. El promedio angular de la sección eficaz de extinción a $\lambda=600$ nm es menor que a $\lambda=530$ nm (**figura 6.5b**, espectro rojo). Para agregados con mayor número de NPs se cumple que la sección eficaz de extinción de la banda a mayores longitudes de onda es más intensa. Por ejemplo, en verde se muestran los espectros de tres conformaciones de agregados de cuatro NPs. La resonancia longitudinal para estos agregados está ubicada entre 650-700 nm dependiendo de la ubicación de las NPs en el agregado. El agregado donde la resonancia está desplazada a mayores longitudes de onda corresponde al agregado donde las NPs están todas alineadas. Cuando el agregado está formado por 6 NPs puede observarse algo similar a los cálculos de modelado para 4 NPs, donde la conformación del agregado determina su espectro de extinción, para estas conformaciones λ_{max} se encuentra entre 670 y 750 nm.

Si bien solamente se han presentado 3 conformaciones para los agregados de cuatro y seis NPs, existen decenas de otras conformaciones posibles, debido a que λ_{max} es dependiente de la estructura del agregado. El espectro experimental es consistente con los cálculos de modelado ya que se observa una banda de extinción con un *FWHM* muy grande, debido a la contribución de todos los agregados presentes en la solución. Sin embargo la tendencia observada en los cálculos

electrodinámicos se correlaciona con los espectros experimentales donde a medida que transcurre el tiempo las cadenas de NPs aumentan la longitud y λ_{max} se desplaza hacia longitudes de onda mayores. A su vez la extinción en la región de 530 nm disminuye en los experimentos y también al aumentar el tamaño del agregado modelado, hecho consistente con la disminución de la concentración de NPs aisladas.

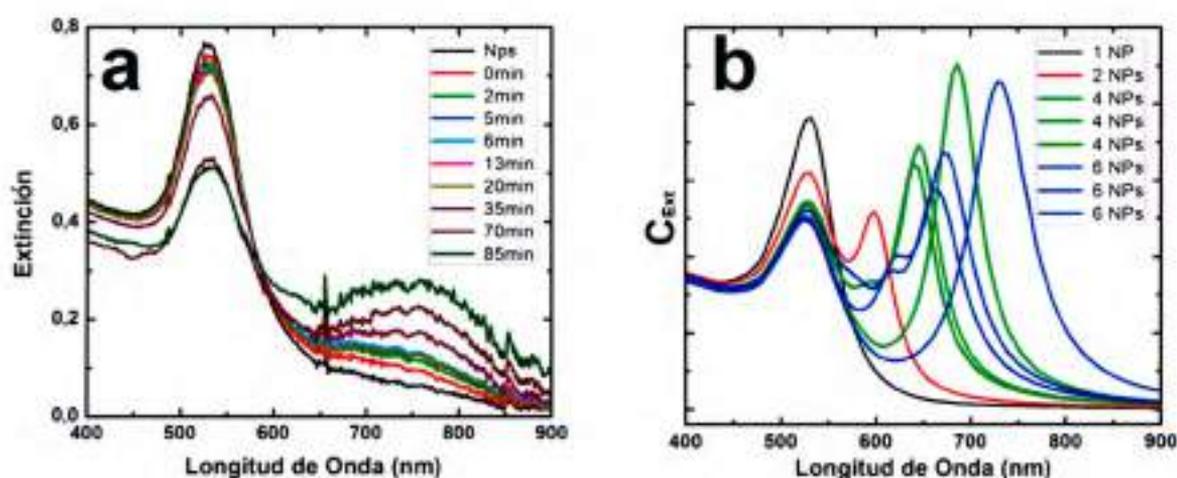


Figura 6.5 . a) Espectros de extinción de NPs de Au de 40 nm a diferentes tiempos de agregación promovida por 4×10^{-11} M de complejo de rutenio con ligandos 5-amino 1,10-fenantrolina. b) espectros simulados de nanoagregados lineales de 1 a 6 NPs de 35 nm de diámetro.

Variación de las propiedades ópticas de campo cercano con el tamaño de agregado

En la primera parte de ésta sección, se abordaron los cambios en las propiedades ópticas de campo lejano de soluciones de NPs durante el proceso de agregación. Como se comentó en la **sección 6.2**, el acoplamiento entre NPs modifica profundamente el comportamiento óptico de campo lejano y cercano, respecto a las NPs aisladas. Cuando las NPs se encuentran agregadas se produce una gran exaltación del campo eléctrico en la región interpartícula. La exaltación del campo eléctrico en la zona cercana a la superficie de las NPs puede producir incrementos en la respuesta espectroscópica de moléculas que se encuentren en esa región. Si los complejos metálicos estuvieran actuando como puentes moleculares en el proceso de agregación, se encontrarían ubicados en el espacio interpartícula donde el campo electromagnético está notablemente intensificado. Este hecho conduciría a observar cambios importantes en la respuesta espectroscópica Raman.

En este sentido, se realizaron experimentos SERS utilizando dos complejos de rutenio diferentes, el tris(5-amino-1,10-fenantrolina)rutenio(II) y el tris(5-cloro-1,10-fenantrolina)rutenio(II) para producir la agregación de NPs de 35 nm de diámetro utilizando en ambos casos 3×10^{-7} M de complejo y se los comparó con los espectros Raman de los complejos en ausencia de NPs con una concentración de complejo $2,55 \times 10^{-4}$ M. Considerando la relación entre las señales obtenidas y las concentraciones utilizadas se obtuvo el factor de incremento analítico (*AEF*), el cual está dado por

$$AEF = \frac{I_{SERS} []_{Raman}}{I_{Raman} []_{SERS}} \quad (6.5)$$

donde I_{SERS} e I_{Raman} corresponden a las integrales de la señal obtenida en algún rango de frecuencias adecuado, mientras que $[]_{Raman}$ y $[]_{SERS}$ son las concentraciones de la molécula y de la molécula en presencia de las NPs, respectivamente.

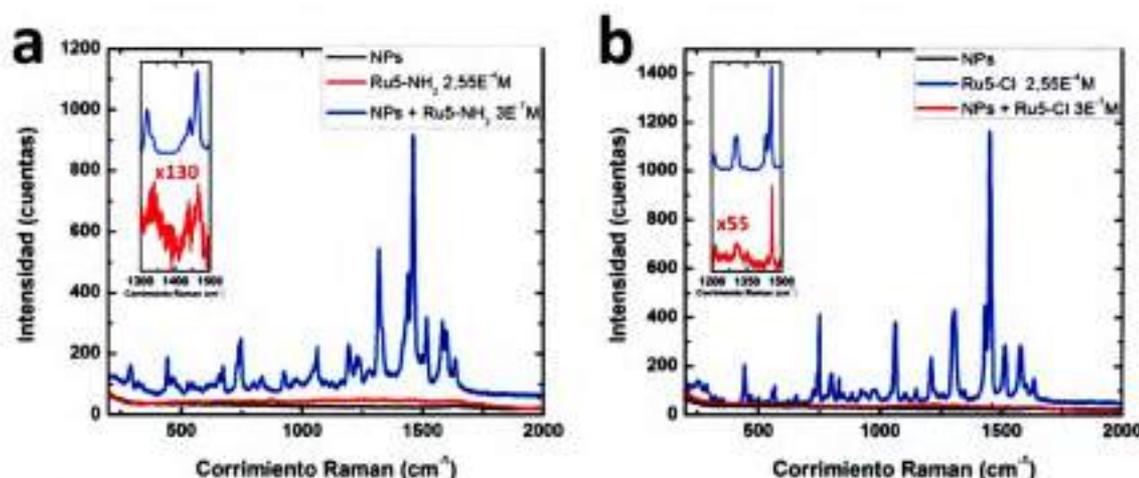


Figura 6.6 . Espectros SERS/Raman de los espectros obtenidos se muestran en la figura a) para el complejo con el grupo funcional amino en el carbono 5 del ligando y b) para los espectros cuando el sustrituyente es 5-cloro, para ambos se muestran los espectros NPs de Au (negro), [tris(5-amino-1,10 fenantrolina)]Ru(II) $2,55 \times 10^{-4}$ M (rojo) y NPs en presencia del complejo 3×10^{-7} M (azul). En los "inset" se muestran regiones amplificadas de los espectros.

Los factores de incrementos analíticos obtenidos para el modo 1490cm^{-1} fueron de $9,2 \times 10^4$ para el Ru5-NH₂ y de $1,3 \times 10^5$ para el Ru5-Cl. Los valores de *AEF* obtenidos son muy similares y pueden ser considerados casi idénticos dentro de las incertezas experimentales. Más allá del valor numérico en sí, el hecho de obtener valores de *AEF* de esta magnitud implica: 1) que el complejo está localizado en la

región interpartícula formando puentes moleculares que causan la agregación, 2) El sustituyente Cl o NH₂ de las fenantrolinas no afecta el proceso de agregación, por lo que la fuerza impulsora de la agregación es la interacción electrostática entre las carga de las NPs y la carga global positiva del complejo metálico de Ru²⁺.

El proceso de agregación de las NPs en una solución coloidal, es un proceso dinámico, es decir a diferentes tiempos se encuentran distribuciones de agregados de diferente tamaño, por lo tanto, el cambio de la distribución de tamaño de los agregados presentes en solución es acompañado de cambios en la respuesta óptica de *campo lejano* y *cercano* de estos agregados.

Para analizar este aspecto, se realizaron experimentos adquiriendo el espectro SERS a intervalos de tiempo periódicos, adicionando a la solución de NPs, una concentración de 4×10^{-10} M del complejo tris(5-cloro-1,10 fenantrolina)Ru(II). La elección del complejo con grupo funcional cloro fue debido a que presenta una sección eficaz Raman mayor que la del 5-amino como se observa en los recuadros superiores de la **figura 6.6a y b**.

En estos experimentos se presentan desafíos instrumentales ya que al ser muy baja la concentración de la molécula activa Raman es necesario integrar el espectro SERS durante tiempos prolongados. Pero a su vez, al ser éste un proceso dinámico donde la respuesta espectroscópica se modifica en el tiempo, el tiempo de integración del espectro debe ser pequeño con respecto al tiempo de agregación. Para esto se ensayaron diferentes condiciones experimentales, logrando una buena respuesta entre la señal obtenida y la cantidad de mediciones realizadas cuando los espectros se integraron durante dos promedios de 30 segundos (la medición de cada espectro demanda 1 minuto en total). La longitud de onda de excitación utilizada en todos los experimentos corresponde al laser de He-Ne $\lambda_{exc}=632,8 \text{ nm}$. En simultáneo se adquirieron los espectros de extinción de la misma solución de NPs de 50 nm de diámetro a la misma concentración de complejo.

Los resultados de estos experimentos se resumen en la **figura 6.7**. Se observa que después de sólo 2 minutos de agregación de las NPs, la señal SERS tiene una intensidad significativa, disminuyendo paulatinamente durante los siguientes 20 minutos (**figura 6.7a**).

Simultáneamente, durante este tiempo se observa la disminución de la extinción en la región correspondiente a las esferas aisladas y la formación de la banda correspondiente al acoplamiento plasmónico.

En la **figura 6.7c** se muestran los valores de *AEF* obtenidos para la banda ubicada a 1306 cm^{-1} en el espectro SERS. A tiempos cortos el *AEF* es de $\approx 8 \times 10^8$ y disminuye con el tiempo llegando a $\approx 4 \times 10^8$ a los 22 minutos de agregación.

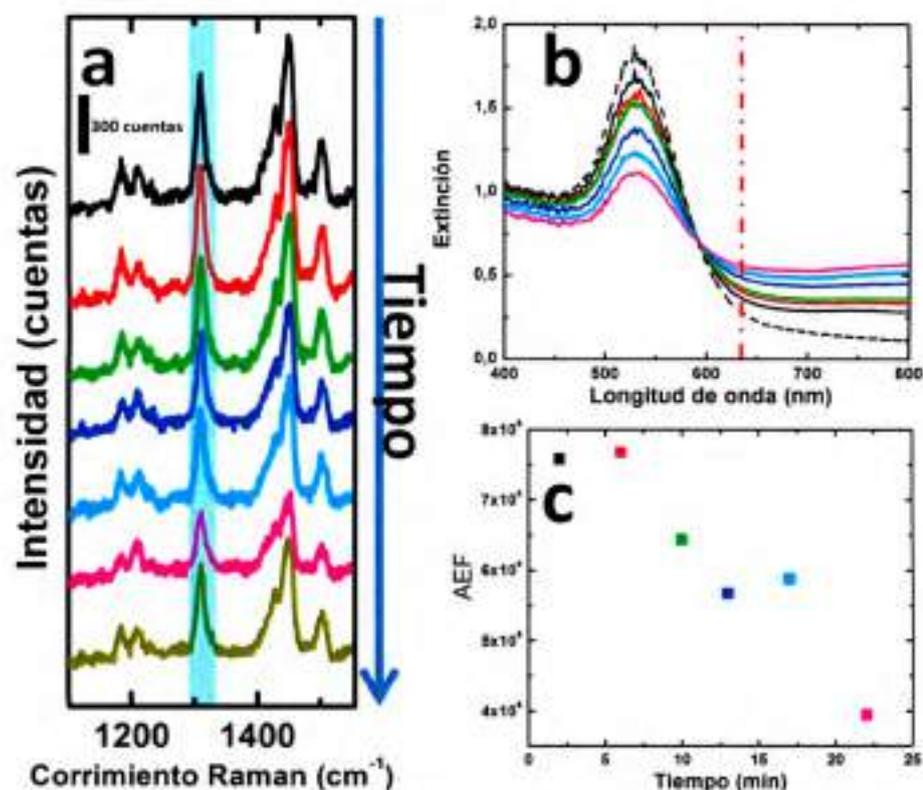


Figura 6.7 . Evolución de la señales espectroscópicas durante la agregación a) Espectros Raman de $[\text{tris}(5\text{-cloro}1,10\text{ fenantroline})]\text{Ru}(\text{II})\ 4 \times 10^{-10}\text{M}$, b) espectros de extinción de NPs de 50 nm de Au de diámetro durante el proceso de agregación, c) evolución temporal del *AEF* a 1306cm^{-1} . El código de colores se repite en todos los paneles.

La disminución observada en el *AEF*, tiene relación con la modificación de las distribuciones de agregados de NPs durante el proceso de agregación. A mayor tiempo se observan agregados lineales de mayor longitud (**figura 6.3**).

Para analizar la evolución de las propiedades de campo cercano de estos agregados se realizaron cálculos electrodinámicos utilizando la teoría de Mie generalizada (GMM) considerando agregados lineales de NPs, donde la separación

entre las NPs fue de 1 nm, el medio dieléctrico utilizado fue agua ($\epsilon' = 1,77$) y $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$. Como se observa en la **figura 6.8**, los agregados pequeños de 3 y 4 NPs (**figura 6.8b y c**) son los que mayor incremento de campo eléctrico producen, pudiendo incrementar la señal Raman un factor de $|E/E_0|^4 = 1,5 \times 10^9$ como máximo. Como el incremento teórico máximo es del orden del incremento experimental observado, es factible considerar que las moléculas de complejo se ubican en la región interpartícula, actuando como puentes moleculares en los agregados. Para cadenas de NPs de mayor longitud el incremento de campo disminuye lo cual explica la disminución de señal observada en el espectro SERS (**figura 6.7a**).

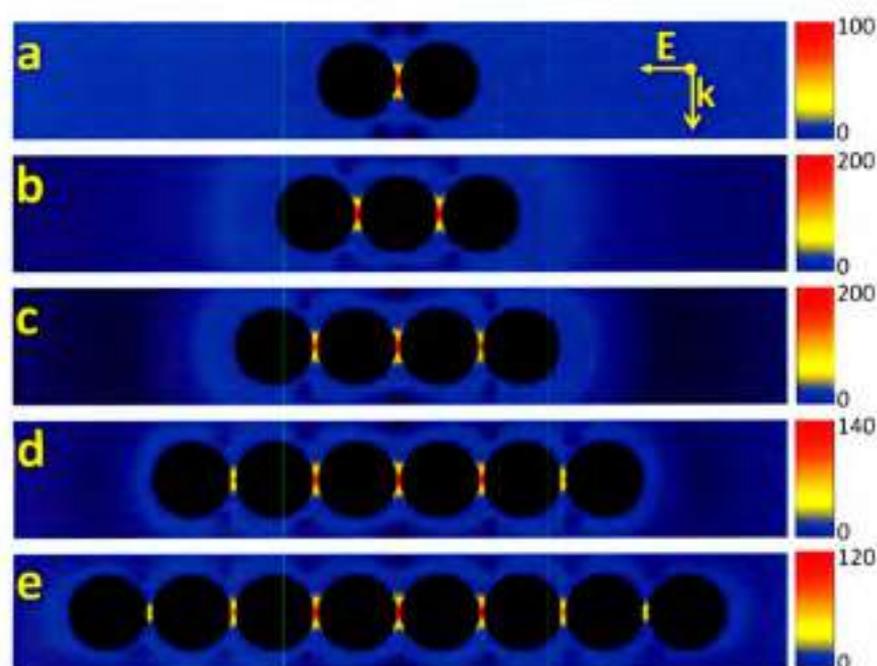


Figura 6.8 . Cálculos electrodinámicos de campo cercano para agregados lineales de NPs de 50 nm de diámetro a) 2, b) 3, c) 4, d) 6 y e) 8 NPs de longitud donde la separación entre las NPs fue 1 nm y $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$.

6.4 Agregados 2D

En esta sección el análisis se centra en el comportamiento óptico de agregados de NPs de Au y Ag cuando la distancia entre NPs es controlada mediante la incorporación de moléculas de biotina como puentes moleculares. El cambio espectral de las dispersiones coloidales observado a diferentes tiempos después de la adición de biotina se muestra en la **figura 6.9**. La característica más importante es la aparición de una segunda banda a longitudes de onda mayores, que cambia gradualmente y se ensancha con el tiempo. Esta banda en el espectro de extinción, la denominaremos en analogía con las secciones anteriores, "**modo colectivo del agregado**".

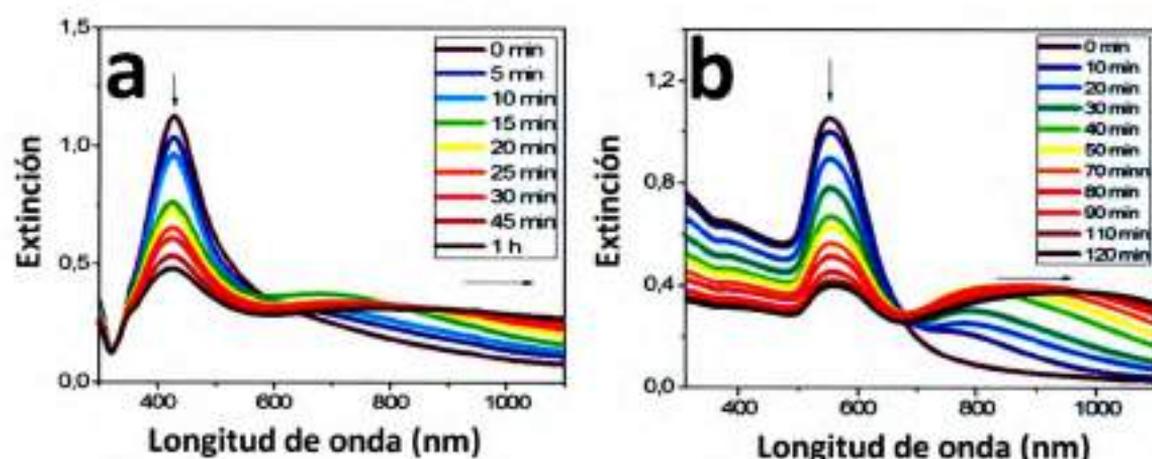


Figura 6.9 . Espectros de extinción a diferentes tiempos de agregación de soluciones coloidales de a) Ag y b) Au. La agregación es causada por la adición de biotina $7,59 \times 10^{-12} \text{M}$ para Ag y $7,24 \times 10^{-12} \text{M}$ para Au.

Imágenes TEM representativas de los nanoagregados formados a los 80 minutos posteriores a la adición de biotina a la dispersión de NPs se muestran en la **figura 6.10**. Como se evidencia claramente, los nanoagregados formados son mayoritariamente compactos con un número de nanoesferas variable.

Para correlacionar los cambios experimentales observados en las propiedades ópticas cuando se agregan las NPs se realizaron cálculos electrodinámicos utilizando GMM, como sistema modelo, considerando NPs formando agregados 2D de empaquetamiento compacto, donde la distancia entre partículas puede ser estimada a partir de estructura química de la biotina. Considerando que la estructura optimizada del fragmento de biotina es alrededor de 2,4 nm de longitud y teniendo en cuenta el hecho de que una longitud media de enlace de H es del orden de 0,3 nm, la longitud total

puede estimarse alrededor de 5 nm (límite superior). Las geometrías seleccionadas para el análisis se muestran en el panel B de la **figura 6.10**.

En los resultados teóricos se va a centrar la atención en la variación de los espectros de extinción y la distribución del campo cercano con el tamaño de los agregados, con el fin de racionalizar la respuesta espectroscópica de agregados de Ag y Au.

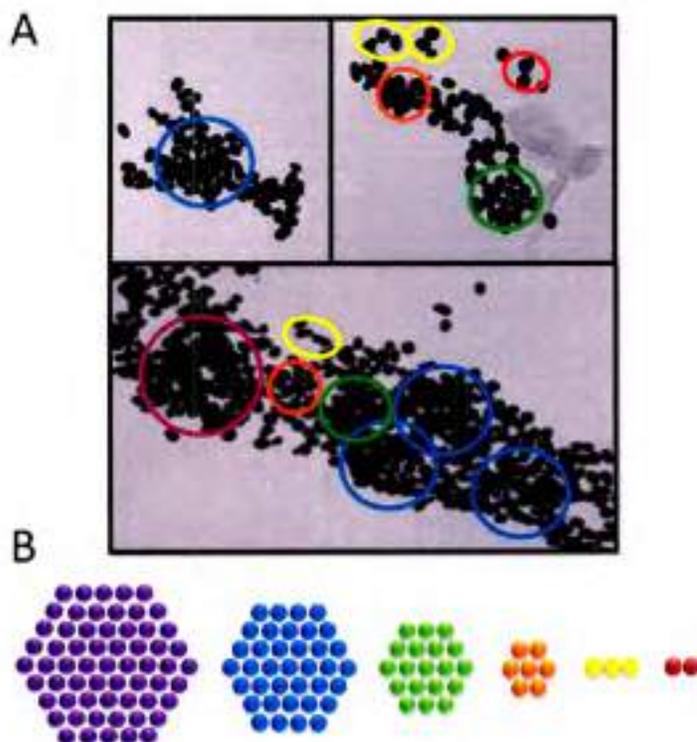


Figura 6.10 . A) Imágenes representativas TEM obtenidas después de 1 h 20 minutos de agregar biotina a la dispersión coloidal de NP de Au de 90 nm de diámetro, donde se infiere la formación de nanoagregados compactos 2D. Los círculos con diferentes colores identifican configuraciones de nanoagregados específicos con diferentes números de nanoesferas. B) Estructuras de los nanoagregados 2D compactos seleccionados para efectuar las simulaciones.

Las simulaciones de las propiedades ópticas se efectuaron considerando el medio externo agua ($\epsilon_w = 1,77$), con la dirección de propagación de la onda plana, perpendicular al agregado, es decir, el campo eléctrico oscila en el plano de agregado.

El factor de incremento a una frecuencia particular ($\Gamma(\omega)$) se define por el cuadrado de la relación entre el campo incrementado (E) y el campo incidente (E_0) a la frecuencia ω :

$$\Gamma(\omega) = \left| \frac{E(\omega)}{E_0(\omega)} \right|^2 \quad (6.6)$$

La **figura 6.11A** muestra la variación de los espectros de extinción de agregados de NPs de Ag (56 nm) en función del tamaño del agregado para las geometrías 2D mostradas en la **figura 6.10**. El espectro del monómero muestra el pico característico para el modo de dipolo en nanoesferas de Ag a $\lambda=427$ nm, que se desplaza fuertemente hacia el rojo (de 427 a casi 985 nm) con el aumento del número de esferas de Ag en el agregado, acompañado de un ensanchamiento del espectro. Otra característica importante a destacar es la aparición de bandas multipolares adicionales. Este comportamiento tiene buen acuerdo con la evolución espectral medida de las NPs de Ag biotiniladas (**figura 6.9a**), que muestra la aparición gradual de modos a longitudes de onda mayores cuya intensidad aumenta y cuyo espectro se ensancha durante la agregación de las NPs.

La variación de los valores máximos de $\Gamma(\omega)$ (obtenidos en el espacio interpartícula) en función de la longitud de onda para las diferentes geometrías de agregados se muestran en la **figura 6.11B**. El mayor incremento se logra para los dímeros. El aumento en el número de NPs del agregado da lugar a un desplazamiento hacia el rojo y un ensanchamiento de la "banda de incremento", la misma tendencia observada en los espectros de extinción. Sin embargo, cabe señalar que la longitud de onda del incremento máximo se encuentra desplazada hacia el rojo con respecto a la de extinción.²³ El desplazamiento es de alrededor 80 nm para agregados de 19, 37, y 61 NPs. Estas características, tienen implicancias importantes en los experimentos en los que el sustrato SERS es un agregado de NPs, ya que el incremento máximo se alcanza a diferentes longitudes de onda en función del número de NPs en el agregado.

La **figura 6.11C** representa la distribución espacial del cuadrado del campo incrementado a $\lambda_{exc}=488$ nm para los agregados de Ag seleccionados. En todos los cálculos efectuados, la luz incide perpendicular al plano de clúster y el campo eléctrico está polarizado a lo largo de la dirección entre las partículas. La distribución espacial del incremento es simétrica con respecto al eje del agregado y los puntos de máximo incremento se encuentran en los bordes superior e inferior para agregados grandes.

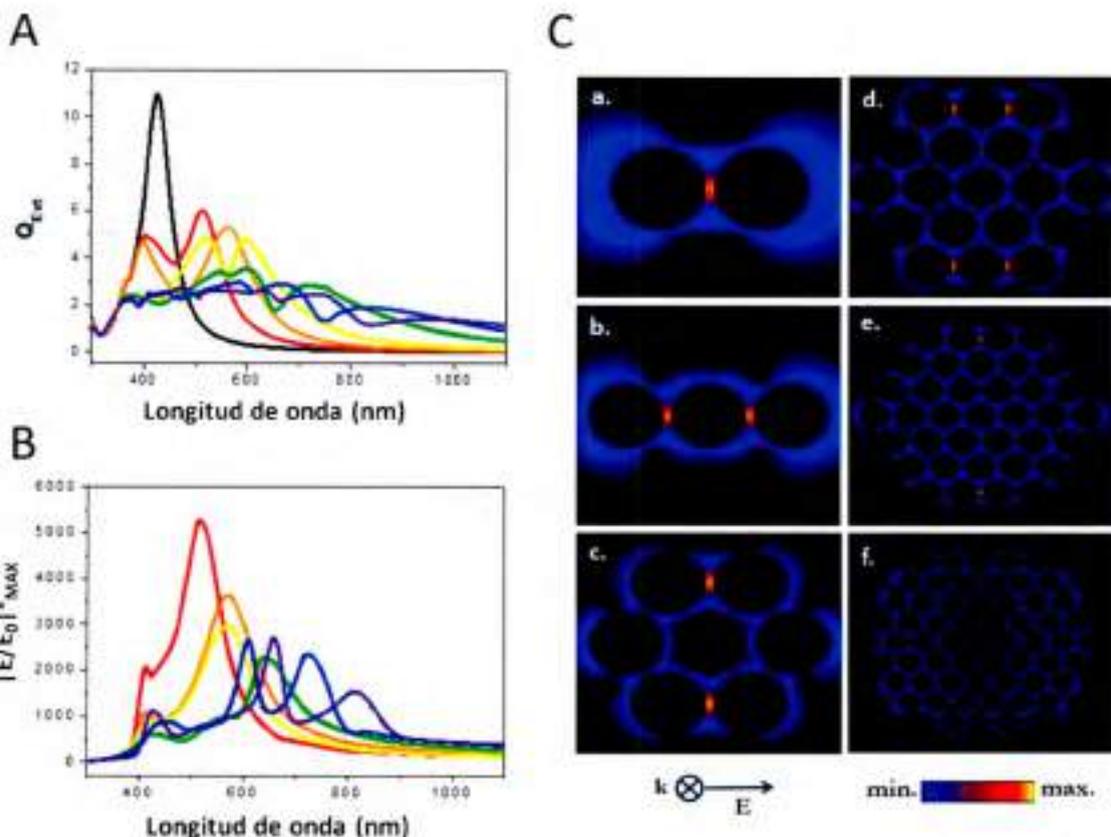


Figura 6.11 . Cálculos electrodinámicos utilizando GMM, para agregados de NPs de Ag de 56 nm de diámetro. A) espectros de eficiencia de extinción, B) espectros del máximo incremento de campo cercano y C) distribuciones del campo eléctrico, para 1 NP (espectro negro) y agregados con diferente número de NPs: 2 (espectros rojos y panel a), 3 (espectros naranjas y panel b), 7 (espectros amarillos y panel c), 19 (espectros verdes y panel d), 37 (espectros azules y panel e) y 61 (espectros violetas y panel f).

Los cálculos realizados para Au muestran un comportamiento similar al observado para Ag, es decir, un espectro de extinción complejo que se ensancha y disminuye en intensidad a medida que el agregado aumenta su tamaño (**figura 6.12A**).

El espectro del monómero muestra un solo pico a $\lambda=562$ nm, mientras que para agregados (formados por 7 a 19 NPs) los espectros están claramente desplazados hacia el rojo con un número creciente de picos debido a los acoplamientos plasmónicos y a las interacciones multipolares. Estos modos están en un amplio intervalo de longitudes de onda de 650 a 1100 nm. La longitud de onda de máximo incremento para Au (**figura**

6.12B) tiene una diferencia significativa a la observada para los agregados de Ag, es decir, hay un desplazamiento hacia el rojo para los agregados de 7 y más NPs de alrededor de 180 nm, considerando la banda más desplazada hacia el rojo. Esta banda no se puede observar en el caso del agregado de 61 NPs, ya que está fuera de rango. Para los agregados de Au el mejor incremento se logra para el agregado de 37 NPs a 822 nm, mientras que para clústeres de Ag, éste se consigue para dímeros a 517 nm (figuras 6.12B y 6.11B, respectivamente).

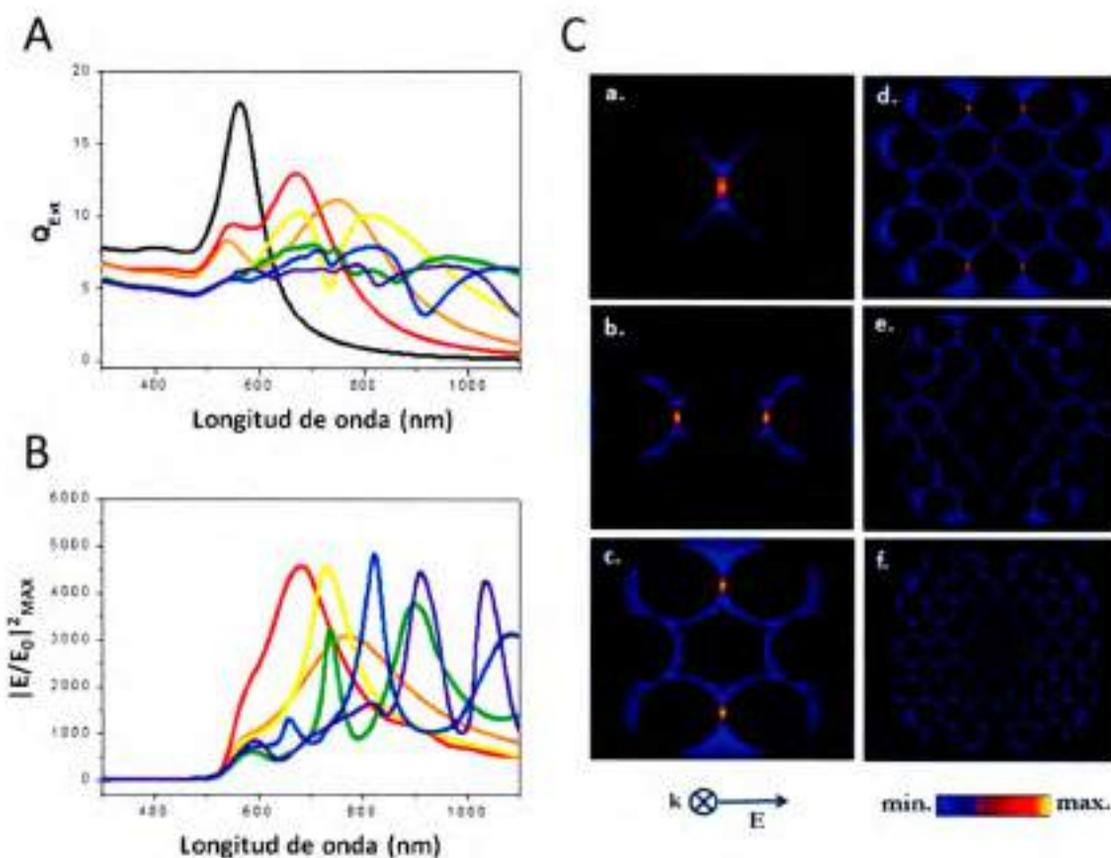


Figura 6.12 . Cálculos electrodinámicos utilizando GMM, para agregados de NPs de Au de 90 nm de diámetro A) espectros de eficiencia de extinción, B) espectros del máximo incremento de campo cercano y C) distribuciones del campo eléctrico, para 1 NP (espectro negro) y agregados con diferente número de NPs: 2 (espectros rojos y panel a), 3 (espectros naranjas y panel b), 7 (espectros amarillos y panel c), 19 (espectros verdes y panel d), 37 (espectros azules y panel e) y 61 (espectros violetas y panel f).

La distribución espacial del campo eléctrico a **633 nm** para agregados de Au se muestra en la **figura 6.12C**. Es notable, que el patrón de distribución espacial de los máximos de campo es muy similar al comparar Au y Ag de igual número de esferas en las dos longitudes de onda de excitación utilizadas. Otra característica con respecto a la distribución de campo cercano es que los espacios con el mayor incremento se encuentran principalmente en las NPs exteriores de los agregados.

Como se observa en los cálculos de campo cercano, el comportamiento del incremento máximo del campo es fuertemente dependiente de la longitud de onda y del tamaño del clúster. Sin embargo como se discute más adelante, una selección cuidadosa de la longitud de onda de excitación permite simplificar notoriamente el análisis, si se desean hacer comparaciones con los experimentos.

Los cálculos electrodinámicos muestran que excitación a $\lambda = 488 \text{ nm}$ y $\lambda = 633 \text{ nm}$ para Ag y Au respectivamente, la variación del incremento con el tamaño del clúster es similar para ambos tipos de metales, y después de un número crítico de esferas en el agregado, el incremento $\Gamma(\omega)$ alcanza un valor casi constante. Este hecho de que más allá de un tamaño crítico el aumento del campo electromagnético es independiente del tamaño del agregado, es justamente el que permite facilitar considerablemente la interpretación de los experimentos, debido a que el incremento electromagnético es ahora independiente de la distribución de tamaños de los agregados presentes en la solución coloidal (considerando que la mayoría de los agregados presentes tienen un número de esferas superior al valor que tienen cuando el incremento no varía)

Si bien cualitativamente las tendencias experimentales observadas pueden ser descriptas mediante cálculos del comportamiento óptico de campo cercano de agregados de Ag y Au en función del tamaño del agregado para una sola polarización de la luz incidente, es conveniente realizar una comparación más realista y rigurosa con los experimentos, considerando el promedio angular de $\Gamma(\omega)$ en función del tamaño del agregado. Los valores del promedio angular, $\langle \Gamma(\omega) \rangle_{\theta}$ que se presentan en este capítulo, se han obtenido tomando el valor promedio de $\Gamma(\omega)$ sobre más de 18 polarizaciones diferentes. Además, los diferentes promedios angulares $\langle \Gamma(\omega) \rangle_{\theta}$ se han calculado tomando en cuenta un límite inferior de incremento (Γ_{min}) utilizado para realizar la integración. Esto es así ya que se debe considerar la región de física dentro y cerca de la

superficie del clúster donde están localizadas en forma ramdomica las moléculas. El promedio angular $\langle \Gamma(\omega) \rangle_{\theta}^{\Gamma_{min}}$ corresponde entonces al promedio angular de $\Gamma(\omega)$ desde un valor inferior limite razonable:

$$\langle \Gamma(\omega) \rangle_{\theta}^{\Gamma_{min}} = \frac{\int_{\Gamma_{min}}^{\Gamma_{max}} \Gamma_i(\omega) di}{\int_{\Gamma_{min}}^{\Gamma_{max}} di} \quad (6.7)$$

donde i corresponde al punto i en el agregado y ω es la frecuencia.

Las **figuras 6.13A y B** muestran que $\langle \Gamma(\omega) \rangle_{\theta}$ disminuye a medida que aumenta el número de NPs, hasta alcanzar un valor casi constante, como se anticipara previamente. Este comportamiento es independiente del valor inferior del Γ_{min} utilizado. Como es de esperar, el aumento del limite inferior de integración (Γ_{min}) aumenta el valor de $\langle \Gamma(\omega) \rangle_{\theta}$. No obstante, como se desprende de los patrones de distribución de campo cercano mostrados anteriormente, las regiones con incrementos muy grandes constituyen solo una pequeña fracción del agregado de NPs. A modo de ejemplo, las **figuras 6.13C y D** muestran la distribución de las regiones con incrementos mayores a un cierto valor de corte. En este caso, se evidencia claramente que las regiones con $\Gamma \geq 9$ cubren casi el 100% de la región entre partículas, y a medida que aumenta el valor de Γ_{min} hay una disminución gradual del espacio que experimentan estos incrementos, como se muestra en la secuencia $\Gamma \geq 9$, $\Gamma \geq 25$, $\Gamma \geq 100$ y $\Gamma \geq 400$. De hecho, los incrementos $\Gamma \geq 400$ representan sólo el 1% del total.

La evolución de los espectros SERS de biotina durante la agregación de las NPs de Ag y Au se muestra en la **figura 6.14a y b**, respectivamente. En ambos casos se observa un comportamiento similar: inicialmente hay un aumento casi exponencial de la intensidad SERS hasta alcanzar un valor máximo, después se observa una disminución mucho más lenta de la intensidad SERS aproximándose a un valor asintótico constante a tiempos largos.

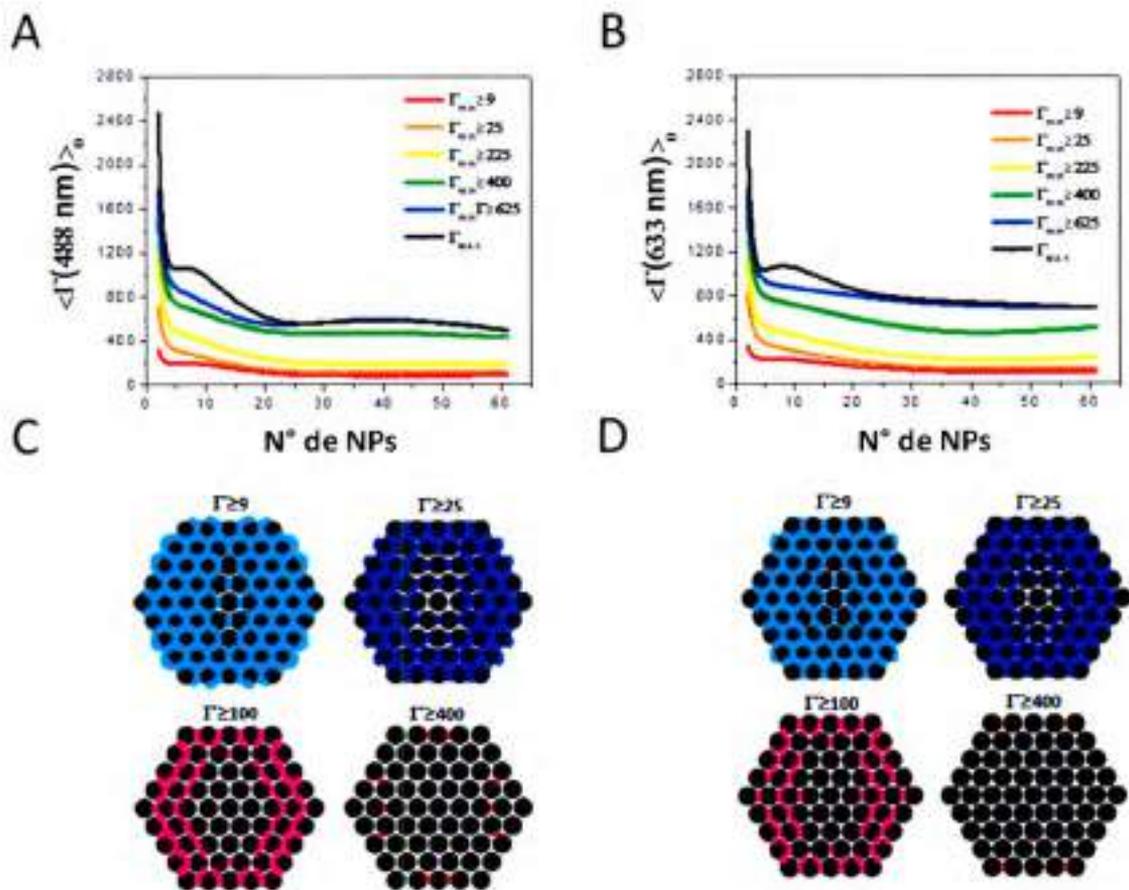


Figura 6.13 . Cálculos electrodinámicos utilizando GMM, para agregados de NPs de Ag (A y C), Au (B y D) de 56 nm y 90 nm de diámetro, respectivamente. En A y B se muestra la dependencia del incremento del promedio angular ($\langle I \rangle_{\theta, \Gamma_{min}}$) para diferentes incrementos mínimos (Γ_{min}) en función del tamaño del agregado. En C y D, se presentan las regiones espaciales con incrementos de campo superiores al Γ_{min} .

Las **figuras 6.15a** y **b** muestran el factor de incremento SERS calculado en función del número de NPs en el clúster de Ag y Au, respectivamente, para el modo de 1440 cm^{-1} ($\lambda = 525 \text{ nm}$ para Ag y $\lambda = 696 \text{ nm}$ para Au) de la biotina definido como el producto del $(I_{inc})_{\theta, \Gamma_{min}}$ y $(I_{Stokes})_{\theta, \Gamma_{min}}$ promediado sobre diferentes polarizaciones y teniendo en cuenta diferentes mínimos (Γ_{min}) para el cálculo del promedio. Como se puede apreciar en la **figura 6.15**, este factor de incremento SERS disminuye con el número de NPs en el clúster, tomando diferentes valores asintóticos en función del valor de Γ_{min} considerado. Esta tendencia observada para ambos metales está cualitativamente

de acuerdo con las observaciones experimentales del perfil de intensidad de la SERS del modo vibracional de biotina a 1440 cm^{-1} durante la formación de agregados de Ag y Au.

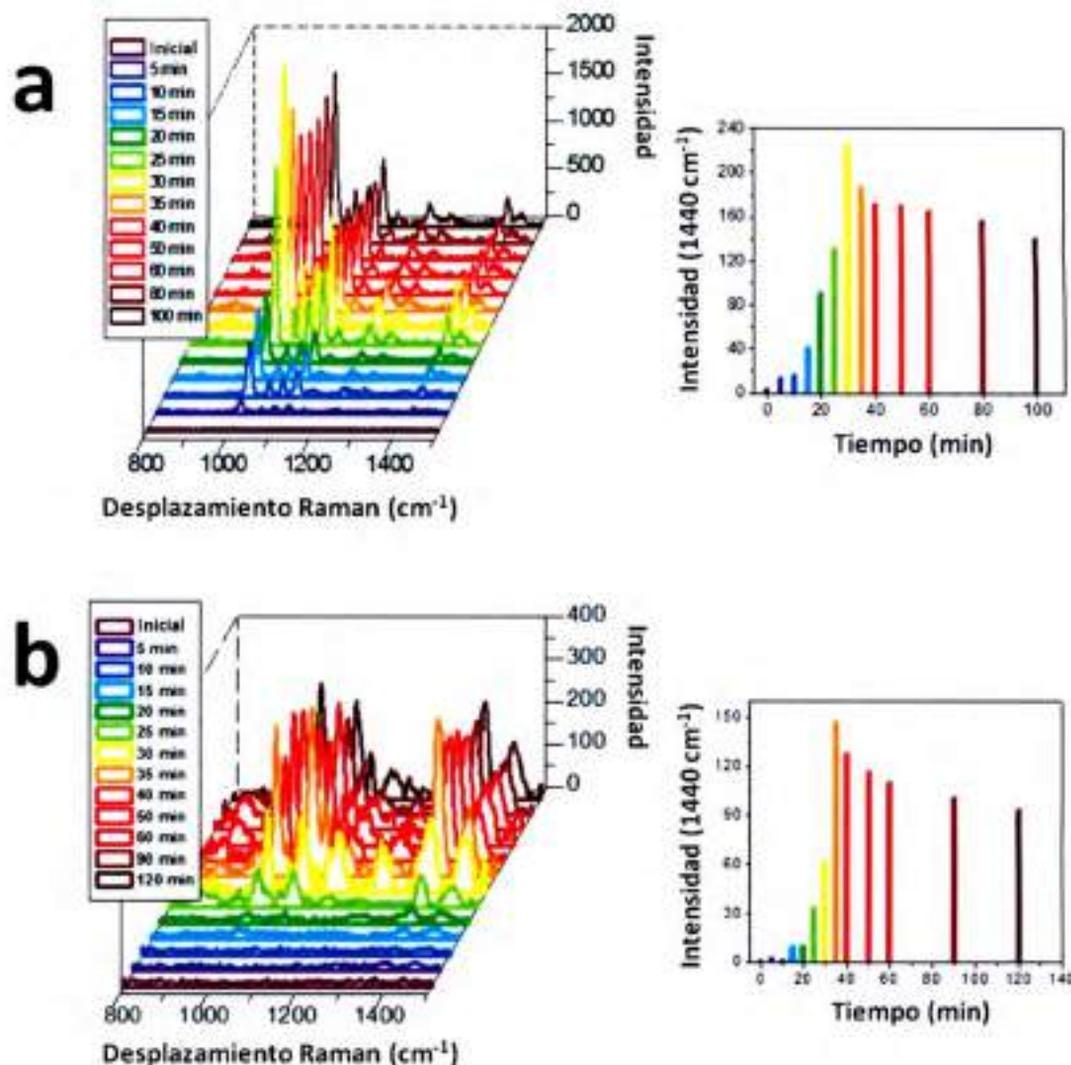


Figura 6.14 . Evolución del espectro SERS de biotina durante la agregación de las NPs de a) Ag (56 nm) y b) Au (90 nm) junto con la evolución de la intensidad del modo vibracional ubicado en 1440 cm^{-1} . a) $\lambda_{exc}=488\text{ nm}$ b) $\lambda_{exc}=633\text{ nm}$.

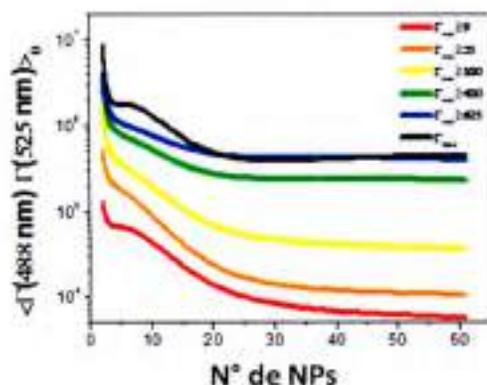
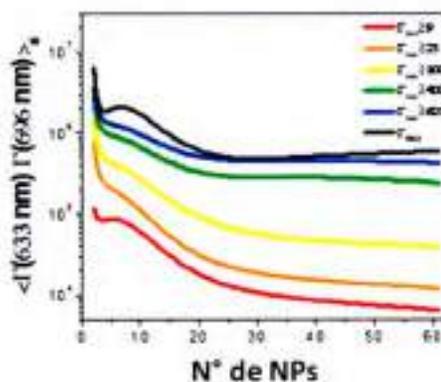
a**b**

Figura 6.15 . Cálculos electrodinámicos utilizando GMM, para agregados de NPs de Ag (a) y Au (b) del factor de incremento debido al campo electromagnético (*EFEF*), promediado angularmente para diferentes Γ_{min} en función del número de NPs en el agregado.

En la **figura 6.16**, se comparan los espectros SERS obtenidos para soluciones coloidales de Ag y Au luego de 1 y 2 hs posteriores a la adición de la biotina, a dos longitudes de onda de excitación a 488 y 633 nm, respectivamente.

Desde el punto de vista teórico, el principal mecanismo que produce el efecto SERS es el electromagnético. De acuerdo con este mecanismo, el factor de incremento del campo electromagnético, *EFEF* (del inglés electromagnetic field enhancement factor), está dada por

$$EFEF = \left(\left| \frac{E(\omega)}{E_0(\omega)} \right| \right)^2 \left(\left| \frac{E(\omega')}{E_0(\omega')} \right| \right)^2 \quad (6.8) \text{ donde}$$

ω es la frecuencia de la radiación incidente y ω' es la frecuencia de Stokes.

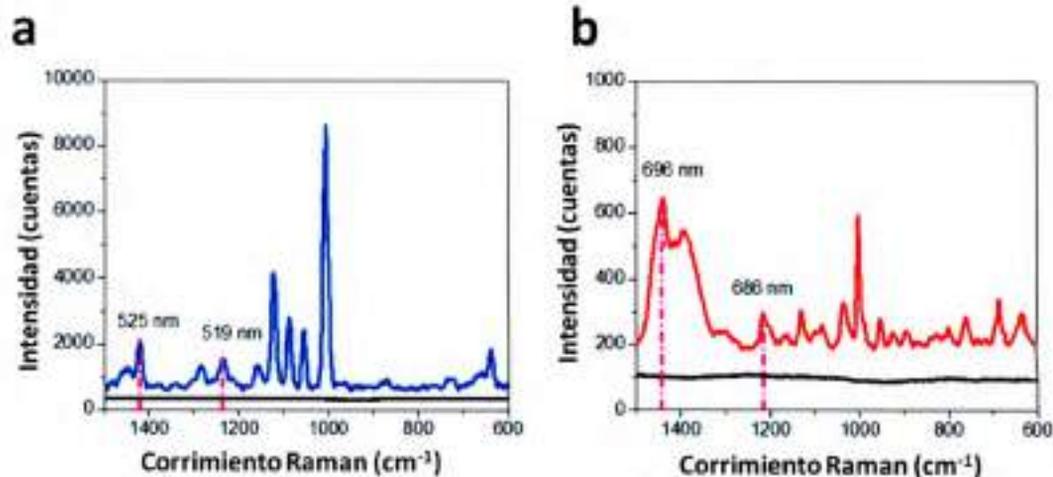


Figura 6.16 . Espectro SERS de biotina al cabo de a) 1 y b) 2 horas de comenzado el proceso de agregación de las NPs de a) Ag (56 nm) y b) Au (90 nm), respectivamente. En ambos se muestra en trazos negros el espectro de biotina en ausencia de las NPs. Se resaltan con líneas de trazos verticales los dos modos de vibración de torsión de metileno a 1440 cm^{-1} ($\lambda = 525\text{ nm}$ para experimentos de Ag y $\lambda = 696\text{ nm}$ para Au) y un modo de anillo en 1221 cm^{-1} ($\lambda = 519\text{ nm}$ para los experimentos de Ag y $\lambda = 686\text{ nm}$ para Au). a) $\lambda_{exc} = 488\text{ nm}$ b) $\lambda_{exc} = 633\text{ nm}$.

La intensidad Raman normal (I_R) se puede escribir como

$$I_R = F_R \sigma_R [C]_{Raman} \quad (6.9)$$

donde F_R es un factor instrumental; σ_R y S_R es la sección transversal Raman y $[C]_{Raman}$ la concentración de la molécula libre. La intensidad SERS (I_{SERS}) está dada por una expresión similar pero multiplicada por el *EFEF*.

$$I_{SERS} = F_S \sigma_S [C]_{SERS} EFEF \quad (6.10)$$

donde F_S es un factor que depende del arreglo instrumental utilizado para efectuar la medición; σ_S es la sección transversal de Raman de la molécula en presencia de la nanoestructura y $[C]_{SERS}$ es la concentración de la molécula. Si suponemos que los F_x son iguales en ambos experimentos, el factor de incremento analítico SERS, *AEF*, se obtiene combinando la ecuación (6.4) con las ecuaciones 6.9 y 6.10:

$$AEF = \frac{\sigma_S}{\sigma_R} EF EF \quad (6.11)$$

La sección eficaz Raman de la molécula en presencia de la nanoestructura puede variar debido a la formación de complejos de coordinación de metal-ligando con la superficie o por transferencia electrónica, por lo que la **ecuación (6.11)** queda expresada como el producto de un factor de incremento químico multiplicado por el incremento electromagnético.

Como se ha demostrado en trabajos previos, el factor de incremento químico, puede alcanzar un valor máximo del orden de 100 (referencia 24), sin embargo el hecho de que los *AEF* observados se encuentran en el orden de 10^6 - 10^8 en muchos experimentos,^{25,26} indican que el principal mecanismo de incremento de la señal Raman es el electromagnético.²⁴

Para obtener un valor de *EF EF* promedio representativo ($\langle \Gamma(\omega)\Gamma(\omega') \rangle_{\theta, \Gamma_{min}}$) Γ_{min} se calculó tomando el promedio de acuerdo a la **ecuación (6.8)**, teniendo en cuenta todos los puntos dentro del agregado, de acuerdo con la siguiente ecuación

$$\langle \Gamma(\omega)\Gamma(\omega') \rangle_{\theta}^{\Gamma_{min}} = \frac{\int_{\Gamma_{min}}^{\Gamma_{max}} \Gamma_l(\omega)\Gamma_l(\omega') di}{\int_{\Gamma_{min}}^{\Gamma_{max}} di} \quad (6.12)$$

Sin embargo, es importante señalar que hay dos efectos opuestos en la estimación teórica de *EF EF* respecto a Γ_{min} . Por un lado, el aumento del valor Γ_{min} da lugar a un *EF EF* promedio más alto y por otra parte, cuando Γ_{min} aumenta, la región espacial considerada disminuye, lo que implica una menor fracción de moléculas que contribuyen a la señal SERS.

En ese sentido, para un valor Γ_{min} dado, el *EF EF* promedio debe tener en cuenta el número efectivo de moléculas activas. Por lo tanto, la *EF EF* efectivo para un dado Γ_{min} tiene que ser calculado multiplicando el *EF EF* promedio por una fracción apropiada. Esta cantidad puede calcularse multiplicando la **ecuación (6.12)** por la fracción (*f*) de la contribución a la señal electromagnética SERS procedentes de todos los puntos que tienen incrementos mayores que Γ_{min} .

$$f = \frac{\int_{\Gamma_{min}}^{\Gamma_{max}} \Gamma_i(\omega)\Gamma_i(\omega')di}{\int_{\Gamma_{min=9}}^{\Gamma_{max}} \Gamma_i(\omega)\Gamma_i(\omega')di} \quad (6.13)$$

En la **figura 6.17a** se muestra la variación de la fracción (f) en función del Γ_{min} para agregados de diferente tamaño. Se eligió un valor de $\Gamma_{min} = 9$ en el denominador de la **ecuación (6.13)**, ya que este valor incluye todos los puntos dentro del agregado (**figura 6.13**). Como puede apreciarse en la **figura 6.17a** cuando $\Gamma_{min} = 9$, $f = 1$ y el $EFEF_{efectivo}$ corresponde al $EFEF$ promedio. Para agregados pequeños como los dímeros f decrece lentamente con Γ_{min} por lo cual puede utilizarse $(\langle \Gamma(\omega)\Gamma(\omega') \rangle)_{0, \Gamma_{min}}$ e incluso $(\langle \Gamma(\omega)\Gamma(\omega') \rangle)_{0, \Gamma_{max}}$ para calcular el $EFEF$ y efectuar comparaciones con el AEF .

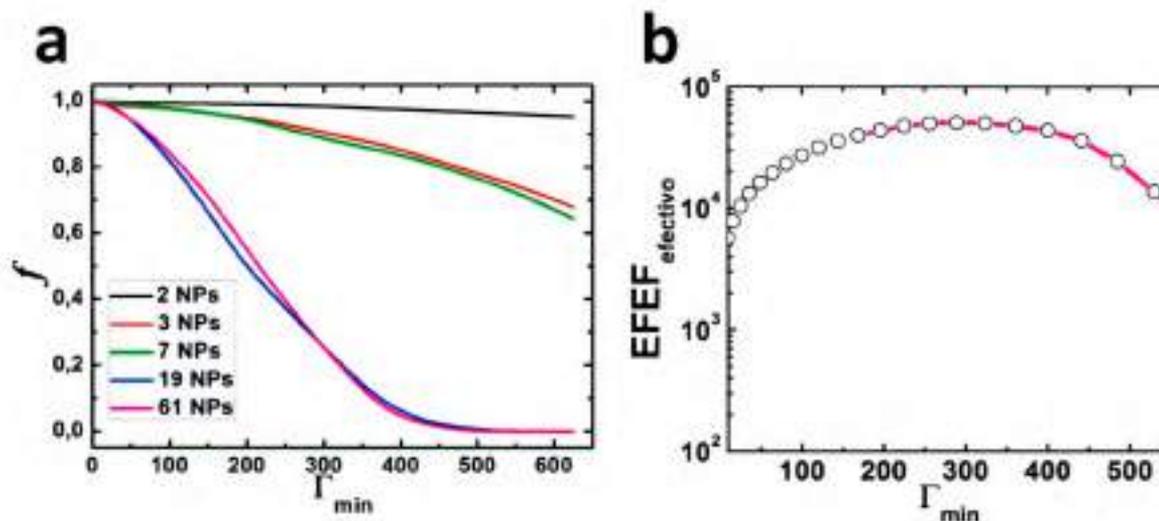


Figura 6.17 . Cálculos electrodinámicos utilizando GMM, para agregados de NPs de Ag de a) la variación de f en función de Γ_{min} dado por la ecuación 6.13. Para el agregado de 61 NPs se grafica en b) comportamiento de $EFEF_{efectivo} = (f(\Gamma_{min})) * (\langle \Gamma(\omega)\Gamma(\omega') \rangle)_{0, \Gamma_{min}}$ con respecto a Γ_{min} . $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$.

En vista de estas consideraciones, se efectuaron cálculos del $EFEF_{efectivo}$ para diferentes valores de Γ_{min} (**figura 6.17b**), y se encontró que en el intervalo $25 \leq \Gamma_{min} \leq 400$, el valor de $EFEF_{efectivo}$ varía entre 1×10^4 y 5×10^4 , valores que están dentro de los errores experimentales. Por lo tanto, se realizó la comparación entre los experimentos y las simulaciones utilizando el promedio con $\Gamma_{min} \geq 100$.

Teniendo en cuenta además las consideraciones anteriores con respecto al comportamiento del incremento con el tamaño del agregado, para efectuar una comparación rigurosa entre los incrementos calculados y observados experimentalmente, se realizó el cálculo del $EFEF_{efectivo}$ y AEF en el agregado de 61 NPs para las señales de Stokes de biotina en $\lambda = 525$ y $\lambda = 519$ nm para los experimentos de Ag y en $\lambda = 696$ y $\lambda = 686$ nm para Au experimentos (resaltados por las líneas verticales en la **figura 6.18**). Los valores calculados del AEF para los modos fueron similares en ambos metales por lo que sólo se realizará el análisis para el modo a 1440 cm^{-1} . Los AEF y $EFEF_{\Gamma \geq 100}$ para Ag y Au se muestran en la **Tabla 6.1**.

Tabla 6.1 . Factores de incremento experimentales y teóricos de la señal Raman de biotina.

Metal	AEF	Incremento teórico ($EFEF_{\Gamma \geq 100}$)		
		Promedio angular $(\langle \Gamma(\omega) \rangle_{\theta})^2$	Promedio angular con vacancias $(\langle \Gamma(\omega) \rangle_{\theta, v})^2$	Promedio angular con vacancias y distancia variable $(\langle \Gamma(\omega) \rangle_{\theta, v, d})^2$
Ag	$(5.3 \pm 0.5) \times 10^6$	5.2×10^4	1.2×10^5	2.8×10^4
Au	$(4.7 \pm 0.6) \times 10^6$	5.1×10^4	9.4×10^4	2.5×10^4

En la **tabla 6.1** se observa que la diferencia entre el AEF a tiempos de agregación largos y el $EFEF$ para un agregado de 61 NPs es de dos órdenes de magnitud para los agregados de esferas de Ag y Au.

Teniendo en cuenta estas diferencias, y con el fin de lograr que el sistema modelado se aproxime al agregado real, se consideró, además del promedio angular, otros 2 factores, las fluctuaciones en la distancia entre partículas y la presencia de vacancias en la geometría del agregado. Se realizó una serie sistemática de más de 1000 cálculos variando en forma aleatoria la distancia entre partículas en el intervalo de 4 ± 1 nm e introduciendo vacancias (tres condiciones particulares se muestran en la **figura 6.18A**). Cuando estas características son tenidas en cuenta en el modelado se evidencia un ligero aumento de la $EFEF$ en un factor de 5-6 (**tabla 6.1**). Sin embargo, incluso con estas mejoras en el modelo, la relación $AEF/EFEF$ es todavía significativa, 19 para ambos metales.

Una posible explicación a esta discrepancia, podría deberse a que en este sistema el factor de incremento químico juegue un rol importante. La confirmación de esta contribución química requeriría cálculos mecánico cuánticos adicionales para tener una evaluación más cuantitativa de la relación de σ_{SERS}/σ_R , lo que está fuera del alcance de los objetivos del presente trabajo. A pesar de esto, se puede decir que existe una muy buena correlación cualitativa entre la teoría y los experimentos teniendo en cuenta la complejidad del sistema en estudio.

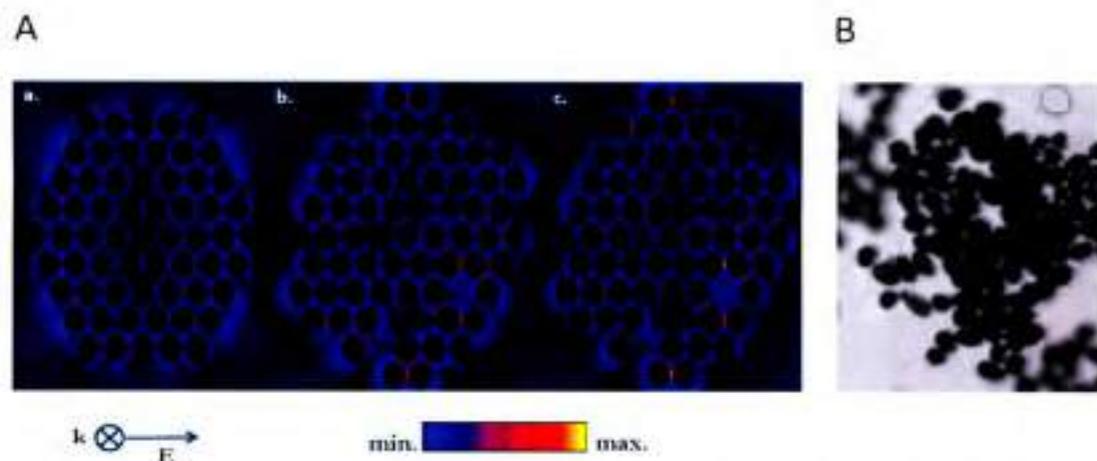


Figura 6.18 . A) Cálculos de campo cercano para un agregado de Ag de 61 NPs a) agregado con una estructura de empaquetamiento compacto, b) agregado con vacancias en la estructura c) agregado con vacancias y con variaciones aleatorias de las distancias entre 3 y 5 nm. **B)** imagen TEM representativa de los agregados modelados.

Para evaluar si hay una mejor correlación entre el *AEF* y el *EFEF* sin tener las dificultades encontradas anteriormente para moléculas como la biotina, se llevaron a cabo experimentos adicionales usando dos moléculas de colorante (cumarina 440 y rodamina B) como sondas SERS. Estas moléculas, en principio, no son capaces de interactuar covalente con las NPs (a diferencia de la biotina que se enlaza al metal mediante un grupo azufrado) y están distribuidas al azar dentro de los agregados, por lo que la comparación entre la teoría y los experimentos resultaría más sencilla.

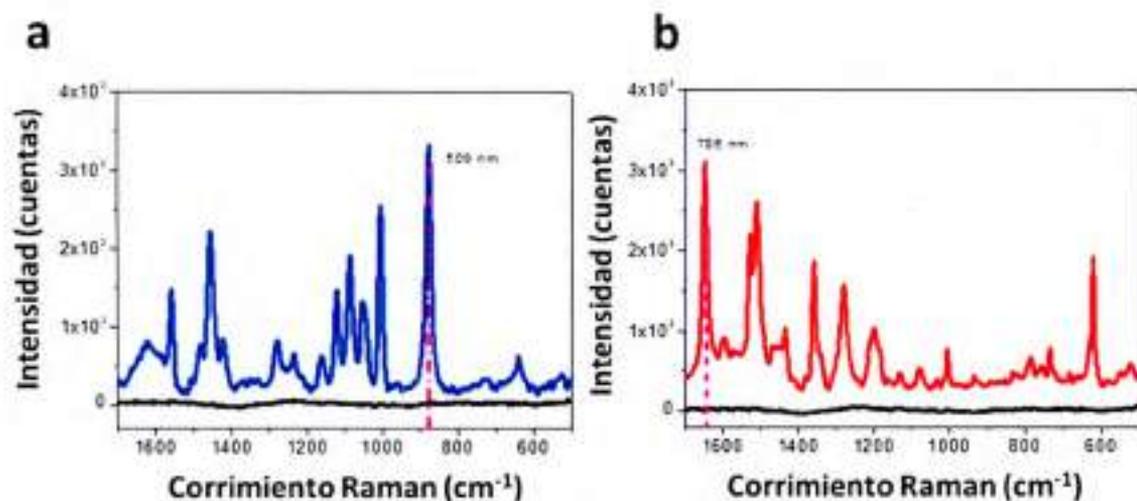


Figura 6.19 . Espectro SERS de a) cumarina 440 y b) rodamina B luego de 1 hora de agregación de las NPs de Ag de 56 nm. En ambos casos se muestra en negro el espectro de los colorantes en ausencia de las NPs. Resaltado con líneas de trazos los modos de vibración utilizados para el cálculo del AEF. $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$.

Para efectuar estos experimentos, una vez formados los agregados utilizando moléculas de biotina como puentes moleculares, se añadieron los colorantes y se registró el espectro SERS a tiempos suficientemente largos (1 y 2 h para los agregados de Ag y Au respectivamente), asegurándose de esta manera que se está en el régimen asintótico en la respuesta SERS. Las concentraciones de colorante son suficientemente altas (10^{-7} M) para que las señales SERS puedan estar correlacionadas con la $EFEF$ promedio. Los espectros SERS de cumarina 440 (CM440) y rodamina B (RHB) obtenidos después de haber sido añadidos a los nanoagregados de Ag y Au se muestran en la **figura 6.19**. Los valores calculados del AEF para CM440 y RHB y la $EFEF_{r \geq y}$ de los agregados de 61 NPs ($(\langle I(\omega) \rangle_{\theta, \nu, \omega})^2$) mostrados en la **tabla 6.2**, indican que la correlación entre los experimentos y el cálculo teórico ha mejorado significativamente. Este hecho implicaría que para estas moléculas de colorante el incremento SERS puede explicarse principalmente mediante el $EFEF$ teórica (mecanismo electromagnético).

Finalmente, cabe destacar que el modelo utilizado para el cálculo puede ser mejorado teniendo en cuenta la polidispersidad de los tamaños de las NPs y efectos 3D (como los que se consideran en la siguiente sección).

Tabla 6.2 . Factores de incremento experimentales y teóricos de las señales Raman de RhB y CM440.

	$[\text{Colorante}]$ (M)	AEF	EF_{EF} $r \geq 9$ $((\Gamma(\omega))_{\theta, \nu, d})^2$
CM440 +Biotin+ Ag NPs	1×10^{-7}	3.38×10^4	6.8×10^4
RhB+Biotin+ Au NPs	1×10^{-7}	3.05×10^4	5.1×10^4

El resumen del presente análisis, las tendencias observadas en los incrementos SERS experimentales se pueden explicar cualitativamente por las simulaciones teóricas cuando la biotina es la molécula activa Raman, debido a que además del incremento electromagnético podría estar operando un mecanismo químico, mientras se obtiene una correlación cuantitativa cuando se utilizan como sondas SERS, moléculas de colorante que sólo presentan interacciones electrostáticas sin transferencia de carga.

6.5 Agregados 3D

En las secciones 6.3 y 6.4 se realizó un análisis detallado de las propiedades ópticas las NPs de Au y Ag susceptibles a ser modelados considerando agregados mono o bidimensionales. Tanto para los agregados lineales como para los agregados compactos se encuentra que su espectro de extinción presenta, una banda de resonancia con un *FWHM* grande y que varía con el tiempo dependiendo del tamaño de los agregados presentes en la solución. A los efectos de comparar estos resultados con los experimentos y cálculos efectuados en las secciones anteriores, en esta sección se analiza el efecto que tiene incorporar la naturaleza 3D en la respuesta óptica

Para producir la agregación de NPs de Au se utilizó el 4-aminofenol que tiene dos grupos funcionales (-OH y -NH₂) en posición *para* (carbonos 1 y 4 del anillo aromático), que pueden interactuar con las NPs y a la vez con otras moléculas mediante interacción electrostática o puentes hidrógeno, permitiendo la formación de agregados 3D. La deprotonación del grupo amino ocurre a **pH = 5,5** (en las soluciones coloidales de pH cercano a 5) por lo que a **pH < 5,5** el grupo amonio interactúa con los citratos que estabilizan las NPs y disminuyen de esta manera, su estabilidad.

En la **figura 6.20** se muestra la evolución espectral de una solución coloidal de NPs de 25 nm de diámetro cuando se adiciona $[4\text{-aminofenol}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$. Inicialmente las esferas dispersas tienen una resonancia bien definida con un máximo a $\lambda = 524 \text{ nm}$. Al cabo de 300 minutos de adición del aminofenol se observa la formación de una banda ubicada a 710 nm que corresponde al acoplamiento plasmónico de las NPs, evidenciando así la formación de agregados (**figura 6.20a**).

La evolución de la extinción de la solución coloidal, puede apreciarse de una manera más clara en la **figura 6.20b** donde se ha graficado en el eje de las ordenadas el tiempo de agregación y en el eje de las abscisas, la longitud de onda y en escala de colores, la extinción. La inspección de esta figura permite inferir la existencia de 3 etapas durante el proceso de agregación, la primera de 0 a 100 minutos donde no hay modificación aparente del espectro de extinción (en la **figura 6.20a** puede observarse una gran densidad de espectros similares al de las esferas aisladas), una segunda etapa correspondiente a los 100 minutos siguientes donde se produce un gran cambio en el espectro de extinción ya que disminuye de forma notoria la banda de 524 nm y aparece una banda de extinción a $\lambda = 710 \text{ nm}$, que aumenta su intensidad hasta superar la de la banda a 524 nm, y finalmente una tercera etapa, a tiempos largos, donde el espectro varía lentamente.

Según la teoría **DLVO** la estabilidad de una dispersión coloidal se relaciona con las contribuciones relativas de las fuerzas de atracción (principalmente electrostáticas y de Van der Waals) y fuerzas de repulsión (estéricas y repulsión electrostática). En el caso particular que estamos analizando, la aglomeración se produce a través de interacciones por puentes hidrógeno entre las moléculas de p-aminofenol, que en las primeras etapas de la agregación se producen en un régimen cinético donde la barrera de potencial neto entre NPs coloidales reduce la probabilidad de unión (es decir, sólo una pequeña fracción de encuentros resulta en la agregación de partículas). Este comportamiento es característico de una cinética de agregación limitada por reacción (**CALR**), lo que da lugar principalmente a la formación de pequeños agregados. Por otro lado, cuando las fuerzas de atracción entre los agregados son lo suficientemente fuertes tal que compensan o superan el potencial de repulsión, el potencial resultante atractivo genera un cambio del régimen de agregación. En estas condiciones se puede considerar que las NPs se agregan instantáneamente cuando se acercan, por lo tanto el mecanismo

de agregación está limitado por el tiempo de difusión de los agregados en la suspensión. Este comportamiento es característico de una cinética de agregación limitada por difusión (*CALD*).

De acuerdo a estas consideraciones, en nuestros experimentos, dado que en las primeras etapas de la agregación la variación de la extinción es leve, domina el *CALR*, es decir que la formación de agregados es poco probable. Cuando el potencial de repulsión de los iones citrato que están adsorbidos sobre la superficie de la NP es superado, ya sea por desplazamiento del citrato o por neutralización con el amonio fenol (ya que al pH de trabajo está cargado positivamente) se favorece la agregación. Por lo tanto el cambio observado en el espectro de extinción es notorio y rápido, lo que indica que en esta etapa el mecanismo de agregación es del tipo *CALD*. Al aumentar el tamaño de los agregados, el coeficiente de difusión es menor, y por lo tanto la cinética de agregación es mucho más lenta, hecho que se observa en la tercera etapa a tiempos largos. Así, después de transcurridos 200 minutos de iniciado el proceso, el tamaño de los agregados en la solución es tal que el espectro de extinción parece no variar.

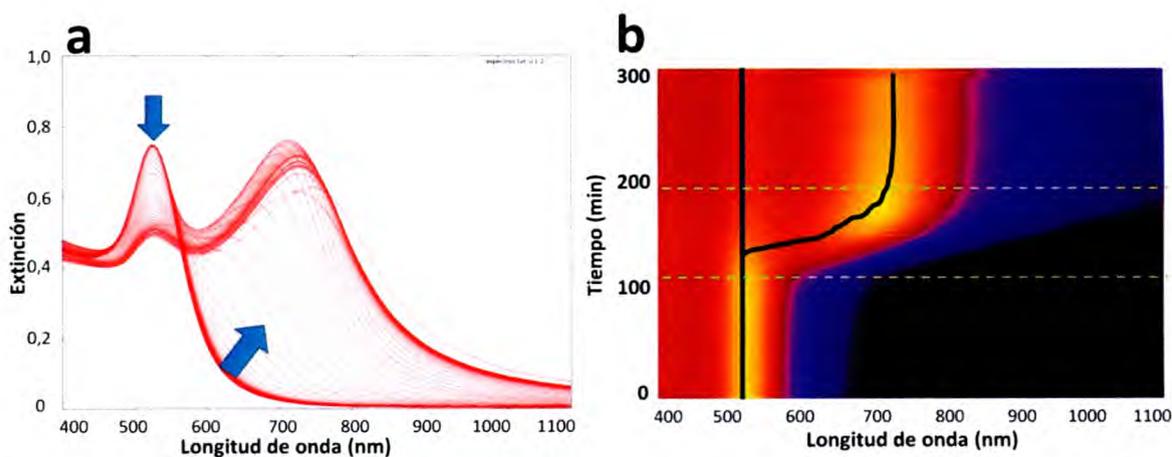


Figura 6.20 . Evolución del espectro de extinción para una solución de NPs de Au de 20 nm de diámetro en presencia de 1×10^{-5} M de p-aminofenol. Los espectros fueron adquiridos en intervalos de 5 minutos. En a) las flechas indican el avance temporal y en b) las líneas punteadas indican el cambio de régimen cinético del proceso de agregación.

Un análisis equivalente al realizado en la **figura 6.21**, puede ser extendido para NPs de diferentes tamaños en presencia de la misma concentración de p-aminofenol. Como se muestra en la **figura 6.21** donde la evolución del espectro de extinción tiene

las mismas características, independientemente del tamaño de NPs utilizado. Esto se debe a que en una primera etapa la agregación es limitada por la reacción donde la variación del espectro es poco significativa, luego del cual se produce un gran cambio en los espectros de extinción, para finalmente alcanzar un estado donde el espectro cambia muy lentamente.

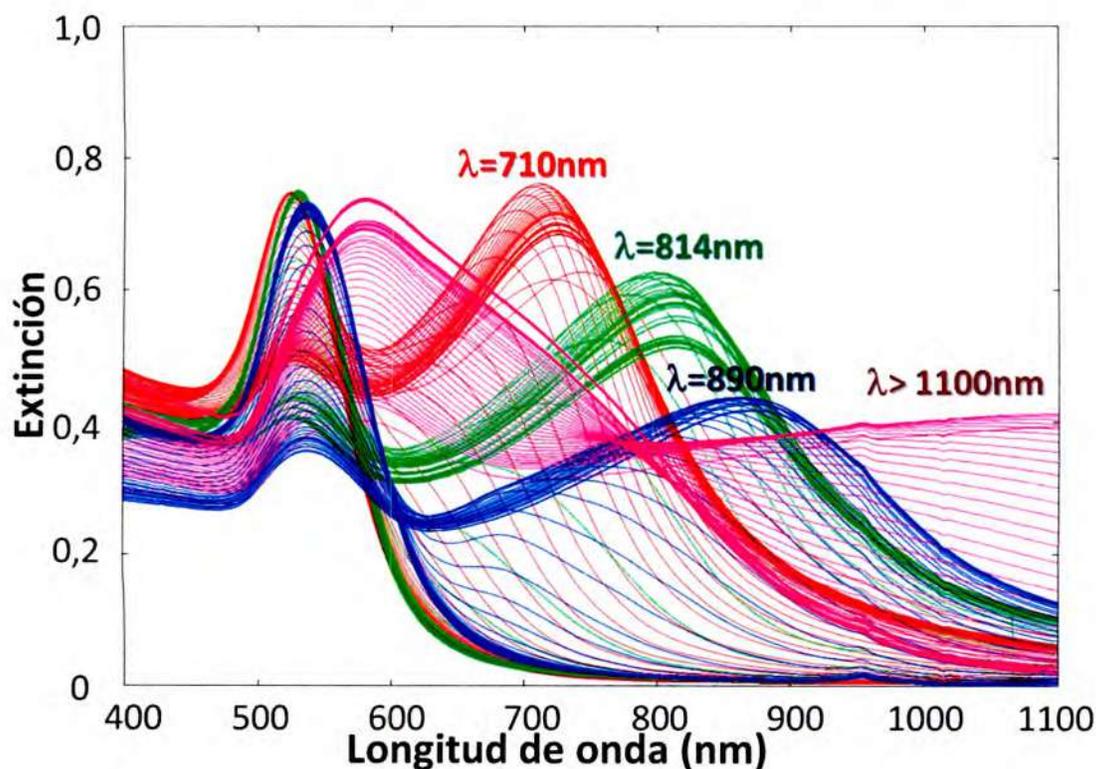


Figura 6.21 . Evolución del espectro de extinción para soluciones de NPs de Au de 20 (rojo), 30 (verde), 50 (azul) y 110 nm (violeta), en presencia de 1×10^{-5} M de p-aminofenol. Los espectros fueron adquiridos en intervalos de 5 minutos.

La principal diferencia en los espectros de extinción producidos al agregarse NP esféricas de diferente tamaño es la dependencia de la longitud de onda de la banda de los agregados con el tamaño de las NPs. Esto puede explicarse cualitativamente considerando la expresión de la polarizabilidad de los dímeros en función del parámetro σ presentado en la **ecuación 6.7**. Considerando aproximadamente la misma separación interpartícula, para partículas de mayor tamaño el parámetro σ es menor y en la condición de resonancia para el modo longitudinal, el prefactor que multiplica a ϵ_0 es mayor, produciendo mayores corrimientos cuanto mayor sea el tamaño de las NPs agregadas. Por ejemplo, para NPs de 20, 30 y 50 nm la longitudes de onda del máximo

de la banda característica de los agregados se encuentra a 710 nm, 810 y 890 nm respectivamente. En las NPs de 110 nm el máximo de la banda de acoplamiento se encuentra fuera de límite de longitudes de ondas en que puede operar el instrumento utilizado.

Si bien los procesos de agregación pueden aplicarse a NPs de diversos tamaños, en esta sección se analiza la agregación de NPs de tamaños inferiores a los 30 nm de diámetro, ya que para tamaños de NPs superiores, la complejidad de la respuesta espectral y las limitaciones computacionales, hacen que la interpretación de los resultados se dificulte.

Para realizar un análisis global del proceso de agregación de las NPs y la modificación de sus propiedades ópticas, se realizó simultáneamente la adquisición de los espectros UV-visible, Raman y experimentos de dispersión dinámica de la luz. De esta forma se tiene información temporal de la variación en las propiedades de campo lejano, cercano y del tamaño de los agregados. En la **figura 6.22a** se muestra la evolución de la extinción para NPs de Au de 10 nm de diámetro cuando se adicionan 1×10^{-5} M de p-aminofenol. Para este tamaño de NPs la longitud de onda del máximo de extinción para el modo que da cuenta del acoplamiento se ubica alrededor de a $\lambda = 600$ nm.

En la **figura 6.22b** se muestra la dependencia del tamaño promedio de los agregados en solución en función del tiempo de agregación. Durante la primera hora de agregación no se observa una variación clara en el tamaño promedio de los agregados, sin embargo ocurre un aumento en el tamaño de los agregados que tiende a acelerarse de forma exponencial. Estos resultados están en acuerdo con los modelos cinéticos de agregación descritos anteriormente.

Con respecto a las propiedades de campo cercano, en la **figura 6.22c** se muestran los espectros Raman del p-aminofenol a diferentes tiempos de agregación. En términos generales se observa un incremento en la señal Raman de la molécula la cual no es detectable cuando las NPs se encuentran dispersas, la mayor variación se da entre los 50 y 120 minutos.

El abordaje del sistema mediante estas 3 técnicas en simultáneo permite lograr una visión global del problema que no se puede obtener con cada una de ellas por

separado. Esto es debido a que de esta forma se conocen cuales son los tamaños donde se producen las modificaciones más profundas en las propiedades ópticas de campo lejano (extinción) y cercano (incremento de campo) de los agregados. A los 50 minutos de agregación, la señal Raman se encuentra incrementada levemente, la extinción a los 633 nm (longitud del Laser de excitación en los experimentos Raman) es también baja (**figura 6.22d**), el tamaño promedio de los agregados a este tiempo es menor a 100 nm (60,4 nm). Mientras que a los 120 minutos la señal Raman logra uno de los mayores incrementos, la extinción a 633 nm aumenta 3 veces y el tamaño de los agregados se centra en 260 nm de radio hidrodinámico.

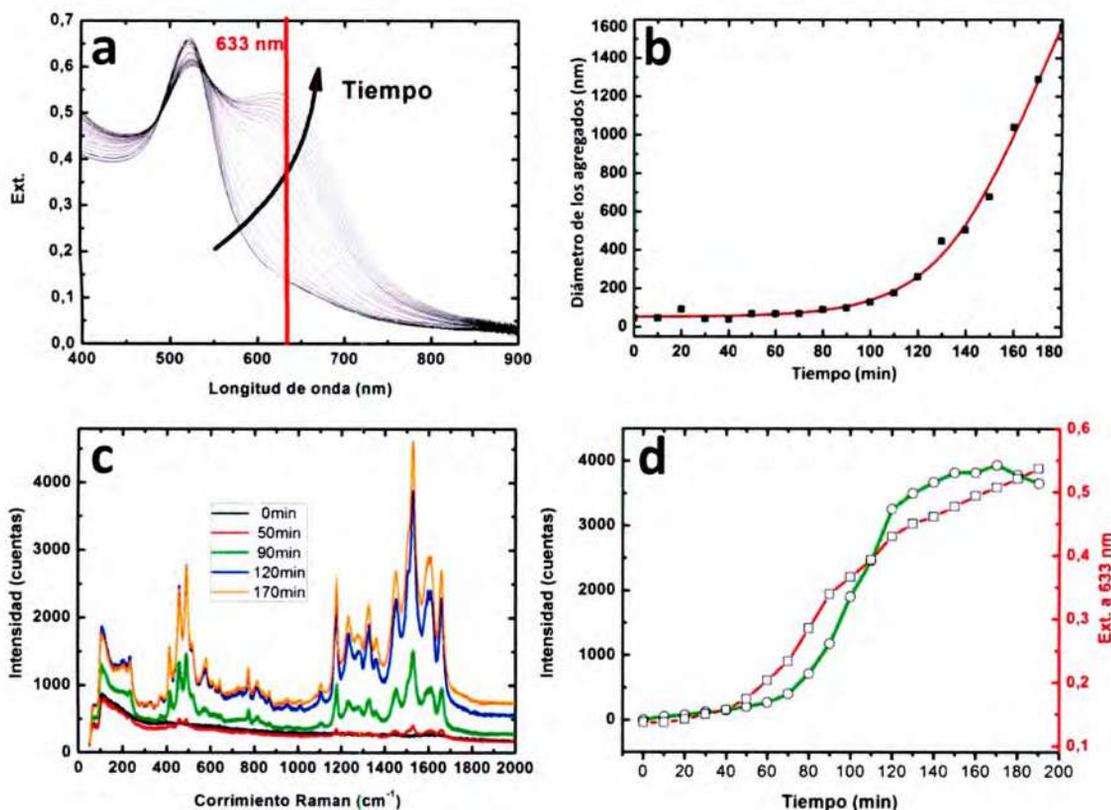


Figura 6.22 . Evolución de las características ópticas de NPs de 10 nm de diámetro durante la agregación en presencia de $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ de p-aminofenol. a) Espectros de extinción adquiridos en intervalos de 5 minutos. b) evolución del tamaño promedio de los agregados c) espectros SERS/Raman a una longitud de onda del laser de excitación de 633 nm d) correlación entre la extinción a 633 nm y la intensidad del modo vibracional ubicado a 1510 cm^{-1} .

Para correlacionar la respuesta SERS observada, se realizaron cálculos electrodinámicos utilizando GMM. El sistema modelo consiste en agregados de NPs en empaquetamiento compacto de geometría 3D. En la **figura 6.23**, se muestra el comportamiento del incremento de campo eléctrico (en la aproximación $|E/E_0|^4$) en función del tamaño del agregado modelado. Puede apreciarse que cuando el agregado tiene tamaños entre 100 y 120 nm hay un marcado aumento del incremento de campo producido. Si consideramos los resultados experimentales, de acuerdo a los resultados de dispersión dinámica de la luz, este tamaño de agregado está presente en solución entre los 75 y 100 minutos posteriores al inicio de la agregación. En la **figura 6.22d** se observa que en este intervalo de tiempo la intensidad SERS aumenta notablemente.

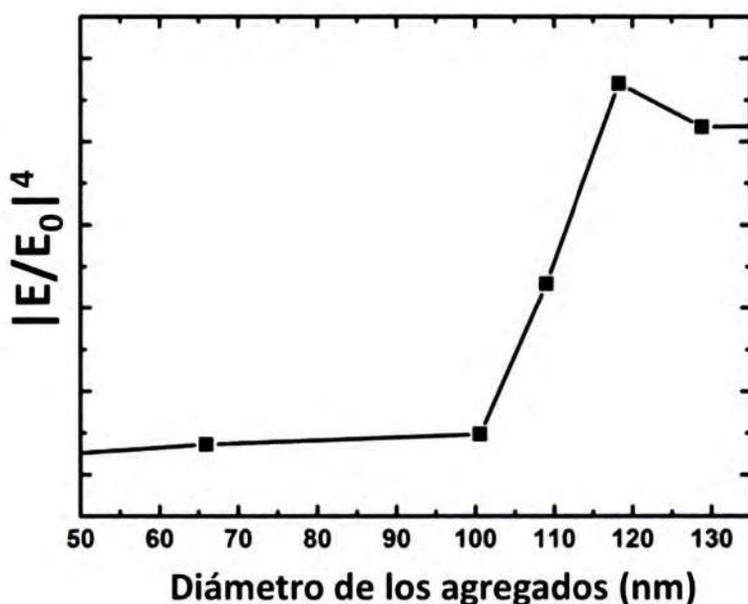


Figura 6.23 . Cálculos electrodinámicos utilizando GMM de agregados de NPs de Au de 10 nm en empaquetamiento compacto con una distancia interpartícula de 2 nm. Se ha graficado el incremento electromagnético (considerando el campo máximo) en función del tamaño del agregado modelado.

Para los agregados modelados se encuentra que la distribución de campo eléctrico en el interior no es al azar, sino que tiene cierta estructura o regiones donde el incremento de campo está favorecido con respecto a otras (**figura 6.24a**). Para investigar este aspecto se realizaron cálculos de campo eléctrico en todo el volumen del agregado. Estos cálculos son computacionalmente "pesados" ya que se calcula punto a

punto más de 4×10^6 campos eléctricos. Mediante estos cálculos se puede obtener el comportamiento espacial del incremento de campo en 3D.

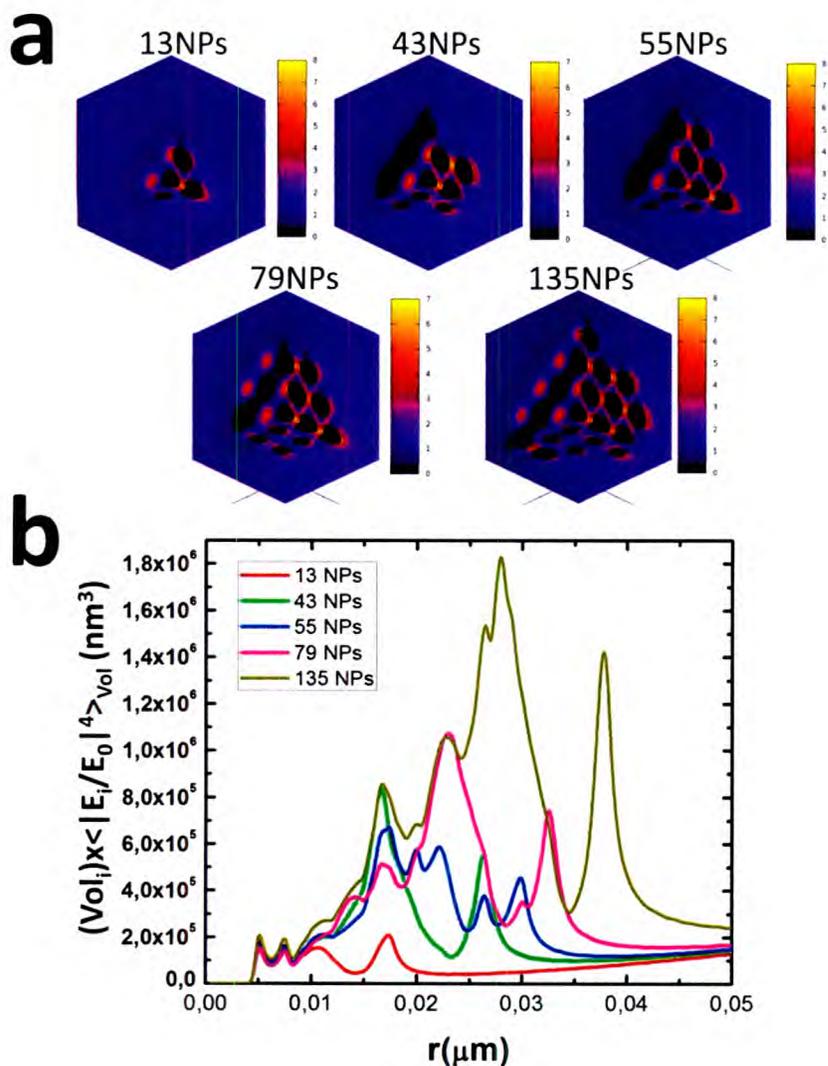


Figura 6.24 . Cálculos electrodinámicos utilizando GMM de agregados de NPs de Au de 10 nm en empaquetamiento compacto con una distancia interpartícula de 2 nm. a) en escala cromática se representa el incremento de campo ($|E/E_0|$) para 5 agregados con 13, 43, 55, 79 y 135 NPs. b) Dependencia radial del producto entre el *EFEF* y volumen de una coraza de 0,5 nm de espesor y radio dado por r .

En la **figura 6.24b** se muestra la dependencia radial de el producto entre el *EFEF* y el volumen de una coraza comprendida entre r y $r+\Delta r$, donde r es la distancia al centro del agregado y $\Delta r = 0,5 \text{ nm}$. Como se aprecia a algunos radios particulares este producto se

magnífica debido a que existe una estructura en la distribución de campo en el interior de los agregados. Si se realiza el cociente entre el producto graficado sobre el volumen del agregado, la magnitud adimensional obtenida da cuenta del potencial *EFEF* para cada agregado.

A fin de correlacionar el efecto del tamaño de las NPs en la respuesta óptica de los nanoagregados, se realizaron experimentos y cálculos electrodinámicos utilizando NPs de Au de 30 nm de diámetro. En la **figura 6.25a** se muestra la evolución de los espectros de extinción durante 250 minutos de agregación. Inicialmente el espectro tiene una única resonancia ubicada a 529 nm que a medida que transcurre el tiempo de agregación disminuye su intensidad. Al mismo tiempo aparece una banda que está ubicada a 814 nm, correspondiente al acoplamiento plasmónico entre las NPs. A longitudes de onda cortas (entre 200 y 300 nm) se observan algunas bandas que corresponden a transiciones electrónicas del *p-aminofenol*.

Se calcularon también los espectros de extinción teóricos para agregados desde 2 a 273 NPs, los espectros se han normalizado en función al número de NPs que componen cada agregado (**figura 6.25b**). El espectro teórico de una NP de 30 nm inmersa en agua consta de una resonancia ubicada a la misma longitud de onda que el espectro experimental y la extinción a longitudes de onda mayores es casi nula. Los dímeros de NPs presentan un espectro más complejo con una banda ubicada en 570 nm. Para agregados con mayor número de NPs, la banda se desplaza hacia menores energías, a su vez el ancho a media altura de los espectros aumentan lo cual es muy notorio para agregados con más de 200 NPs. La correlación entre los espectros medidos y calculados es buena, observándose en ambos, la tendencia de la formación de la banda de agregados cercana a 800 nm y el ensanchamiento de los espectros a medida que los agregados aumentan su tamaño.

En los espectros SERS/Raman del *p-aminofenol* que se muestran en la **figura 6.25c** se observa que al igual que para las NPs de 10 nm en los primeros minutos, luego de la adición del *p-aminofenol*, no se observan grandes incrementos. Sin embargo luego de un determinado instante del proceso de agregación se produce un fuerte incremento de la señal que luego decrece muy lentamente. En la región entre 1200 a 1700 cm^{-1} se encuentran las señales de los modos vibracionales característicos del aminofenol: a

1675cm^{-1} el "tijereteo" del grupo amina, 1610cm^{-1} modo de respiración del anillo aromático, 1537cm^{-1} el $\delta(\text{OH})$, etc.

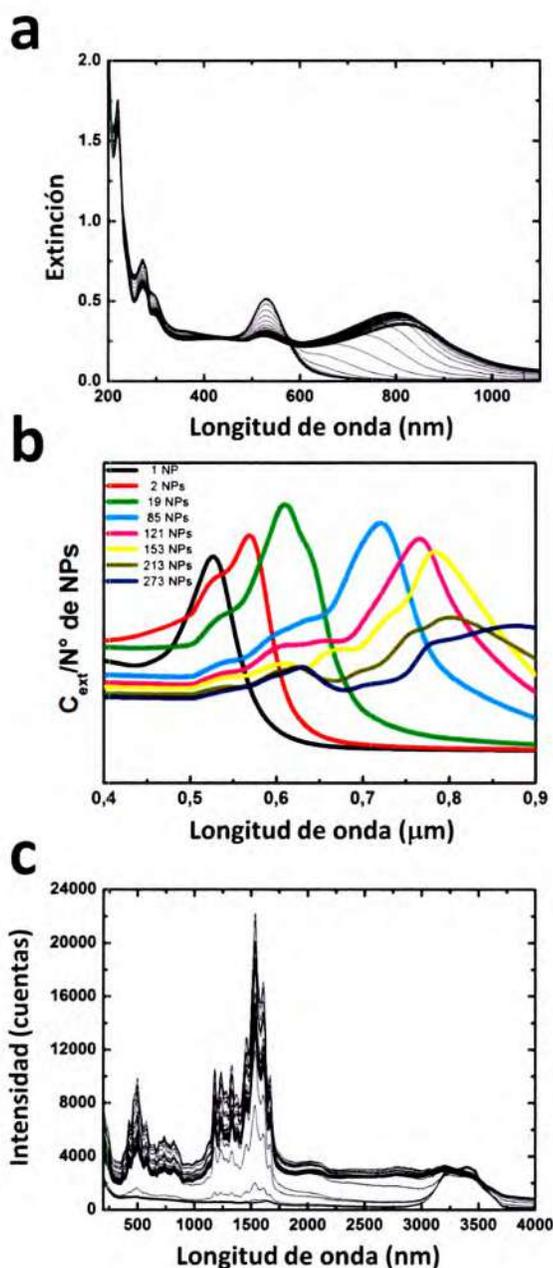


Figura 25 . Evolución de las características ópticas de NPs de 30 nm de diámetro durante la agregación en presencia de $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ de p-aminofenol. a) Espectros de extinción adquiridos en intervalos de 5 minutos. b) espectros de extinción calculados para agregados con diferente número de NPs de Au de 30 nm a 2 nm de distancia interpartícula c) espectros SERS/Raman a una longitud de onda del laser de excitación (633 nm).

Uno de los modos de vibración del p-aminofenol que tiene mayor intensidad en el espectro SERS es el ubicado a 1537 cm^{-1} , la magnitud de este modo en función del tiempo de agregación se muestra en líneas verdes en la **figura 6.26**. Inicialmente la señal es imperceptible, luego de unos minutos de agregación (aprox. 50 minutos) se observa un drástico aumento en la respuesta SERS (50 a 80 minutos) de dos órdenes de magnitud. A los 80 minutos se alcanza el máximo en la intensidad seguido por una disminución rápida (80 a 112 minutos) que luego se atenúa. El comportamiento de la señal SERS descrito coincide a grandes rasgos con el observado en la **figura 6.22d** para NPs de 10 nm de diámetro. Para correlacionar los cambios en las propiedades ópticas de campo cercano con las de campo lejano en la **figura 6.26a** se ha graficado la variación de la extinción a 633 nm , mientras que en la **figura 6.26b** se presenta la evolución de longitud de onda del máximo de extinción. En ambos casos los mayores cambios suceden entre los 80 y los 105 minutos, a tiempos de agregación mayores: la extinción a 633 nm disminuye gradualmente y la longitud de onda del máximo de extinción se ubica en 814 nm .

Una de las características más importantes de la comparación entre el comportamiento de la señal SERS y la de extinción, es el desfase de los cambios, es decir cuando se produce la variación en la señal SERS el espectro de extinción tiene un perfil similar al de una esfera aislada (espectro rojo **figura 6.26c**), he incluso cuando la señal SERS llega ser máxima, el espectro de extinción (espectro verde) no difiere claramente del de las esferas iniciales (espectro negro).

Para realizar un análisis meramente cualitativo se realizó la aproximación de sustraerle al espectro correspondiente a los 80 minutos de agregación, el espectro de las NPs iniciales (**figura 6.26d**). El fundamento de esta simplificación consiste en asumir que la diferencia entre los espectros es debida únicamente a los agregados. El máximo de la extinción de los agregados se ubicaría a los 580 nm y a partir de los 700 nm la diferencia entre los espectros es muy pequeña. Los espectros rojos y verdes en línea punteada corresponden a la extinción calculada de agregados de 2 y 19 nm, el máximo de la diferencia entre los espectros experimentales se encuentra entre los máximos de extinción de estos agregados, por lo que considerando la tendencia observada en la **figura 6.26b** puede afirmarse que los agregados presentes en la muestra a los 80 minutos de agregación son pequeños.

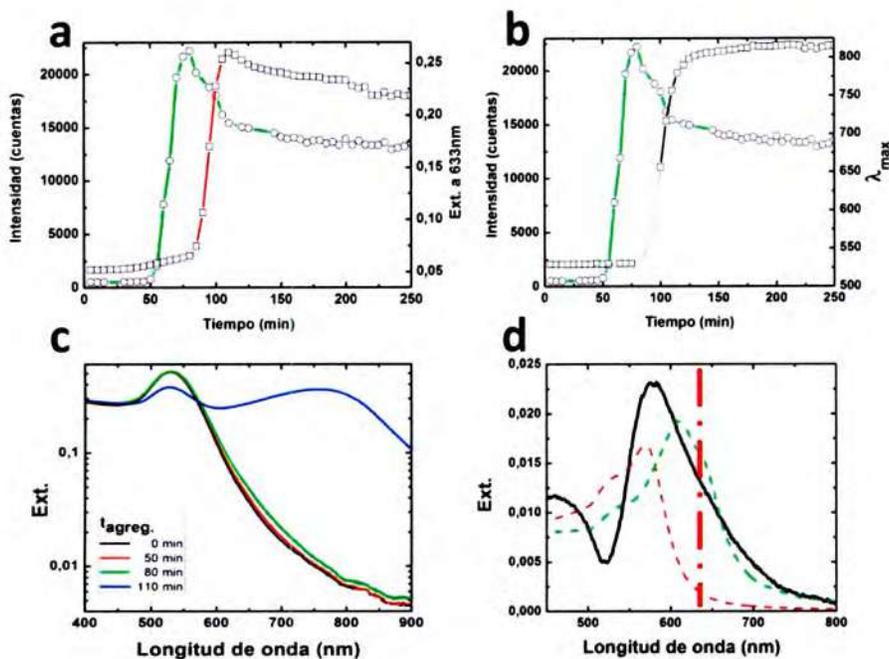


Figura 6.26 . Evolución de las propiedades ópticas para agregados de NPs de 30nm. Evolución temporal de la intensidad del modo vibracional ubicado a 1537 cm^{-1} (verde) en comparación con la extinción a 633 nm (rojo) (a), y con la longitud de onda del máximo de extinción (negro) (b). El tramo gris en b) corresponde a un ajuste. c) espectros de extinción para la muestra a tiempo 0 de agregación (negro) y a 50 (rojo), 80 (verde) y 110 minutos luego del inicio de la agregación (azul). d) espectro diferencia entre los espectros a 0 y 80 minutos de agregación (negro). En líneas de trazos se muestran los espectros de extinción calculados para un dímero y un agregado de 13 NPs de 30 nm a una distancia interpartícula de 2 nm. La línea roja vertical indica la longitud de onda de excitación en los experimentos Raman.

A partir del análisis anterior resulta que el máximo de incremento de la señal SERS a 633 nm ocurre cuando el máximo de extinción de los agregados es 580 nm , es decir que los máximos espectrales de campo cercano y lejano se encuentran corridos 53 nm entre sí. Esta temática ha sido abordada por Nordlander *et al*²³ considerando el modelo del oscilador armónico amortiguado. La diferencia entre la frecuencia del máximo de las propiedades de campo cercano y lejano es debida a:

$$\omega_{CC} = \sqrt{\omega_{CL}^2 - \beta^2/2} \quad (6.15)$$

donde ω_{CL} y ω_{CC} son las frecuencias de campo lejano y cercano, respectivamente. β es la constante de amortiguación que contempla tanto los factores intrínsecos (γ del metal) como los extrínsecos: atenuación radiativa (**ecuación 2.27, capítulo 2**).

En la **figura 6.22d** puede apreciarse que el defasaje entre el aumento de la extinción a **633 nm** y el incremento en la señal SERS es menor respecto a lo observado en la **figura 6.26a**. En ese caso la diferencia entre los máximos es sólo 20 nm. La diferencia entre los corrimientos observados no puede atribuirse a factores intrínsecos ya que las partículas de ambas soluciones coloidales están formadas por Au y sus tamaños son suficientemente grandes como para que la constante dieléctrica sea afectada por el confinamiento electrónico. Por lo cual las diferencias en el comportamiento observado es debido a la diferencia entre el tamaño de las NPs iniciales. Siendo la diferencia entre los máximos, menor cuanto menor es el tamaño de la NPs.

6.6 Resumen

En este capítulo se abordó el estudio de los agregados de NPs de Au y Ag mediante diferentes puentes moleculares: Complejos de rutenio, biotina y p-aminofenol. Las características estructurales de los agregados obtenidos son dependientes de las características del puente molecular utilizado y su concentración. Utilizando complejos de rutenio se obtuvieron agregados lineales, formado cadenas de NPs.

La modificación de las propiedades ópticas de campo lejano y cercano para los agregados es marcada. Como tendencias generales se observa el desplazamiento de la longitud de onda del máximo de extinción hacia menores energías y el ensanchamiento de los espectros a medida que el tiempo de agregación aumenta. Este comportamiento es debido al acoplamiento plasmónico entre las partículas. Al agregarse las NPs los campos son exaltados produciendo grandes incrementos de las señales Raman de los puentes moleculares o de moléculas prueba.

Los resultados experimentales se correlacionaron con cálculos electrodinámicos rigurosos mediante GMM utilizando modelos que imitan las características estructurales de los agregados. Es así que se realizaron promedios angulares, inclusión de vacancias,

randomización de la distancia interpartícula, etc. logrando acuerdos cualitativos e incluso cuantitativos.

6.7 Referencias

1. M. -C. Daniel, D. Astruc. *Chem. Rev.*, 2004, 104, 293–346.
2. R. G. Hobbs, N. Petkov, J. D. Holmes. *Chem. Mater.*, 2012, 24, 1975–1991.
3. B. Yan, S. V. Boriskina, B. M. Reinhard. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 24437–24453.
4. X. Wu, P. G. Schultz. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 12497–12515.
5. A. M. Schwartzberg, J. Z. Zhang. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 10323–10337.
6. D. H. Napper, A. Netschey. *J. Col. Int. Sci.*, 1971, 37, 528-535.
7. A. Cacciuto, D. Frenkel. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 6587–6594.
8. G. Urbina-Villalba, M. García-Sucre. *Langmuir*, 2000, 16, 7975–7985.
9. F. Zhang, D. G. Dressen, M. W. A. Skoda, R. M. J. Jacobs, S. Zorn, R. A. Martin, C. M. Martin, G. F. Clark, F. Schreiber. *Eur. Biophys. J.*, 2008, 37, 551–561.
10. J. Huang, J. Xu, D. Wang, L. Li, X. Guo. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 8427–8435
11. T. Liu. *Langmuir*, 2010, 26, 9202–9213.
12. G. Grinblat, M Rahmani, E. Cortés, M. Caldarola, D. Comedi, S. A. Maier, A. V. Bragas. *Nano Lett.*, 2014, 14, 6660-6665.
13. J. C: Fraire, L. A. Pérez, E. A. Coronado. *ACS Nano*, 2012, 6, 3441-3452.
14. E. R. Encina, E. A. Coronado. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 3918-3923.
15. R. T. Hill, J. J. Mock, A. Hucknall, S. D. Wolter, N. M. Jokerst, D. R. Smith, A. Chilkoti. *ACS Nano*, 2012, 6, 9237-9246.

16. P. K. Jain, W. Huang, M. A. El-Sayed. *Nano Lett.*, 2007, 7, 2080-2088.
17. E. A. Jares-Erijman, T. M. Jovin. *Nature Biotech.*, 2003, 21, 1387-1395
18. N. A. Mortensen, S. Raza, M. Wubs, T. Søndergaard, S. Bozhevolnyi. *Nature Comm.*, 2014, 5, 3809-3816.
19. K. J. Savage, M. M. Hawkeye, R. Esteban, A. G. Borisov, J. Aizpurúa, J. Baumberg. *Nature*, 2012, 491, 574-577.
20. C. F. A. Negre, E. M. Perassi, E. A. Coronado, C. G. Sanchez. *J. Phys: Cond. Mat.*, 2013, 25, 125304.
21. E. Wachter, D. K. Heidary, B. S. Howerton, S. Parkin, E. C. Glazer. *Chem. Comm.*, 2012, 48, 9649-9651.
22. B. S. Howerton, D. K. Heidary, E. C. Glazer. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 8324-8327.
23. J. Zuloaga, P. Nordlander. *Nano Lett.*, 2011, 11, 1280-1283.
24. M. Moskovits. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 5301-5311.
25. M. D. Sonntag, J. M. Klingsporn, L. K. Garibay, J. M. Roberts, J. A. Dieringer, T. Seideman, K. A. Scheidt, L. Jensen, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 478-483.
26. S. Nie, S. R. Emory. *Science*, 1997, 275, 1102-1106.

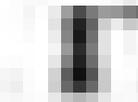
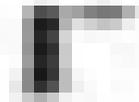
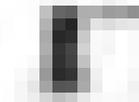
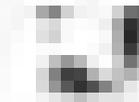
Parte III Nanoestructuras

soportadas

Capítulo 7

Cinética de anclaje de nanopartículas para la formación de plataformas nanoestructuradas

7.1	<i>Introducción</i>
7.2	<i>Protocolo para la obtención de las plataformas</i>
7.3	<i>Cinética del proceso de anclaje de las nanopartículas</i>
7.4	<i>Caracterización de las superficies mediante microscopía de fuerza atómica (AFM)</i>
7.5	<i>Caracterización de las capas de APS mediante espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)</i>
7.6	<i>Detección de moléculas sonda mediante las plataformas plasmónicas</i>
7.7	<i>Conclusiones</i>
7.8	<i>Referencias</i>



7.1 Introducción

En la actualidad, los sustratos sólidos que contienen NPs de metales nobles soportadas en la superficie, son objeto de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones como biosensores, componentes ópticos y electrónicos, etc.¹⁻² En los últimos años, se han desarrollado muchas estrategias para el anclaje de las NPs de oro sobre diferentes tipos de superficies.³⁻⁵

Por lo general, el anclaje de las NPs sobre los sustratos sólidos se lleva a cabo mediante la funcionalización previa de la superficie con capas moleculares, lo que da lugar a interacciones electrostáticas o químicas entre las NPs y los grupos funcionales de la capa molecular. Por lo tanto, para que las moléculas sean adecuadas para la funcionalización, éstas deben tener grupos de cabeza con funcionalidades específicas para la interacción con las NPs.⁶⁻⁸ Idealmente, estas plataformas deben ser robustas y estables en el tiempo; es decir, que las NPs ancladas no puedan ser removidas fácilmente.

Si bien existe un gran interés en el desarrollo de nuevos protocolos para la construcción de estas plataformas, existen sólo unos pocos reportes enfocados en la cuestión fundamental de estudiar la influencia de las características de la superficie sólida, en la capacidad de anclaje de las NPs.⁹⁻¹⁰ La inmovilización de NPs sobre superficies de vidrio o silicio es un método común para obtener ensambles. Este procedimiento se realiza generalmente mediante la funcionalización del sustrato con organosilanos.¹¹⁻¹² En particular, el 3-aminopropiltrietoxisilano (*APTES*) es una de las moléculas más popularmente empleadas para la funcionalización de las superficies de vidrio. La reacción de silanización implica la hidroxilación de la superficie del óxido de silicio y la hidrólisis de los grupos etoxi- del *APTES*. Derivado de esto, queda unida a la superficie por un puente Si-O-Si, una capa de aminopropilsilano (*APS*) con grupos amino terminales, y su con las NPs determinará el grado de cubrimiento de la superficie.⁹⁻¹¹

Aunque la funcionalización con *APTES* ha sido ampliamente estudiada, el proceso no es tan sencillo debido a la capacidad de las moléculas del organosilano a polimerizar en la superficie, siendo la estructura resultante de las capas moleculares altamente dependiente de varios parámetros, tales como la temperatura,¹³ la humedad^{2,14-15} la concentración de *APTES* en solución, el tiempo de inmersión, etc.

En este trabajo de tesis, se realizó un estudio detallado de la influencia del pretratamiento de oxidación (química o electroquímica) de superficies de Si (111), en la cinética de anclaje de NPs de oro. Este pretratamiento es utilizado para generar capas delgadas de óxido superficial para la posterior funcionalización con *APTES*. Las oxidaciones fueron realizadas utilizando métodos electroquímicos y químicos, obteniendo superficies *Si-Ox^{EQ}* y *Si-Ox^Q*, respectivamente. Las funcionalizaciones con *APTES* fueron realizadas utilizando dos concentraciones diferentes de *APTES* (0,1 y 0,001% V/V) en las mismas condiciones experimentales (disolvente, humedad, y temperatura). La cinética de anclaje de las NPs se siguió en el tiempo entre 6 y 120 horas, determinando por diferentes técnicas, el grado de cubrimiento de la superficie a cada momento. Se encontraron diferencias significativas en el comportamiento cinético de las dos superficies funcionalizadas (*Si-Ox^{EQ}* y *Si-Ox^Q*) utilizando la menor concentración de *APTES*. En contraste, la cinética de anclaje fue casi la misma para ambas superficies, cuando la concentración de *APTES* es alta. El comportamiento cinético observado para cada tipo de sustrato se explicó mediante la caracterización de las superficies antes y después de la funcionalización con *APS* mediante XPS y AFM.

7.2 Protocolo para la obtención de las plataformas

Para la obtención de las plataformas se requiere cumplimentar un protocolo con múltiples etapas, donde cada una de las etapas es determinante en la eficiencia final del proceso. Así, para lograr el producto deseado, es importante la rigurosidad experimental en cada uno de los pasos sintéticos.

Los sustratos (oblas) de Si (111) tipo n- son sonicados inicialmente en etanol durante 5 minutos y lavados con abundante agua tridestilada, con el fin de eliminar contaminación proveniente del proceso de fabricación. Para la hidrogenación de la superficie, se sumergen los sustratos durante 30 segundos en una solución acuosa de HF

al 1:20 (v/v), luego se enjuaga con agua destilada y se seca con flujo de gas N_2 . De esta manera se elimina el óxido de silicio "nativo". Posteriormente, se sumergen en una solución acuosa de NH_4F 40% saturada con N_2 (para eliminar el O_2) durante 3 minutos. Bajo estas condiciones, quedan expuestos en la superficie del silicio, enlaces silicio-hidrógeno quedando el sustrato hidrogenado (*Si-H*). Los sustratos son lavados con agua, secados y almacenados en ambiente libre de oxígeno y humedad.

Una vez hidrogenados los sustratos son oxidados bajo control electroquímico o químico. En la oxidación electroquímica (*Si-Ox^{EQ}*), al sustrato hidrogenado se le aplicó un pulso de potencial desde -0,6 a 0,2V durante 100 segundos. En el arreglo experimental se utilizó una celda electroquímica de 3 electrodos, un electrodo auxiliar de Pt, un electrodo de calomel saturado como referencia y la oblea de silicio hidrogenada como electrodo de trabajo, siendo la solución electrolítica un "buffer" de ácido acético/acetato de sodio con un pH de 5,5 a temperatura ambiente. Mediante la integración de la corriente que atraviesa la interface electrodo/solución, se encuentra que la carga transferida es pequeña, lo que indica que la capa de óxido formada es delgada (confirmado por XPS).

La oxidación química de los sustratos hidrogenados (*Si-Ox^Q*), consistió en la inmersión de la oblea de silicio durante 60 minutos en una solución piraña, 3:1 ácido sulfúrico/peróxido de hidrógeno a 80°C (*Cuidado! La solución piraña reacciona violentamente con la materia orgánica y debe manipularse con extremo cuidado!*). Las obleas son enjuagadas con agua, secadas y almacenadas.

Para la funcionalización con *APS*, se realizó la inmersión de los sustratos oxidados en soluciones de *APTES* 0,001 y 0,1% en tolueno anhidro, durante 30 minutos a temperatura ambiente. Luego, los sustratos son lavados con tolueno y sumergidos por 30 minutos en tolueno puro, para eliminar el *APTES* fisisorbido. Finalmente son sonicados en etanol y agua.

La etapa de funcionalización de los sustratos es determinante en el rendimiento del anclaje de las NPs. El *APTES* en solución de tolueno reacciona con los grupos hidroxilos de la superficie del óxido, en una reacción de condensación liberando una molécula de etanol. También se ha propuesto que el *APTES* reacciona en una etapa previa con moléculas de agua adsorbidas en la superficie, formando grupos silanoles y luego reacciona con la superficie.¹⁵ En ambos mecanismos propuestos la reacción de condensación con la superficie compite con la reacción entre dos moléculas de *APTES*

(polimerización). La disponibilidad de sitios de reacción en la superficie y la concentración de *APTES* en solución son los parámetros que favorecen una reacción o la otra. Cuanto menor es la concentración de *APTES* en solución y mayor es la densidad de grupos hidróxido en la superficie, se favorece la reacción con la superficie, obteniendo una capa más ordenada de *APS*. En el caso opuesto, domina la polimerización y la capa orgánica, con mayor espesor es más desordenada.

Las NPs utilizadas fueron sintetizadas mediante el método de Turkevich (**capítulo 3**), siendo el tamaño promedio cercano a 60 nm. Para el anclaje de las NPs de Au, los sustratos ya funcionalizados son sumergidos en la solución coloidal de las NPs. El tiempo de inmersión (τ) se varió entre 1 y 120 horas. Con el fin de eliminar las NPs poco adheridas a los sustratos, los mismos se lavaron y sonicaron en agua. La densidad superficial de NPs fue determinada mediante el análisis de las imágenes SEM, utilizando el software libre image-J (NIH).

7.3 *Cinética del proceso de anclaje de las nanopartículas*

Para describir matemáticamente la cinética de anclaje de NPs en una superficie se puede considerar que el proceso puede ser descrito de acuerdo al siguiente equilibrio:



donde *S* corresponde a los sitios libres en la superficie o en este caso, a la capa de *APS*. Cabe destacar que cada sitio puede estar formado por varios grupos terminales amino y que estos actúan cooperativamente para anclar a la nanopartícula. *NP* corresponde a las NPs en solución y *S_{NP}* a los sitios ya ocupados con NPs.

El mecanismo de reacción propuesto es muy simplificado, ya que posiblemente, el proceso podría involucrar varios pasos sucesivos. Por ejemplo: la difusión de las partículas a los sitios de anclaje, seguida por la adhesión de las NPs en estos sitios, proceso que podría ocurrir por interacciones electrostáticas y/o químicas, etc. Entonces, k_1 debe ser considerada como una constante de velocidad efectiva. En la ecuación

cinética (7.1), es válido suponer que k_d es pequeña y puede considerarse despreciable. Esta aproximación se basa en que es poco probable que una NP anclada pueda abandonar la superficie. Teniendo en cuenta estas consideraciones, el proceso de anclaje puede ser considerado como *quasi-irreversible*, debido a la fuerte interacción entre el sitio de anclaje y la NP.

Por otra parte, como la cantidad de NPs en la solución es mucho mayor que la cantidad de sitios, puede también aproximarse que la concentración de NPs es constante durante todo el experimento. Por lo tanto, se puede establecer que el proceso de anclaje de las NPs sigue una cinética de *pseudo-primer orden*

$$\frac{dS_{NP}(t)}{dt} = \frac{-dS(t)}{dt} = kS(t) \quad (7.2)$$

donde el número total de sitios $S_T = S(t) + S_{NP}(t)$ es constante. Reemplazando $S(t)$ en la ecuación (7.2) por $S(t) = S_T - S_{NP}(t)$ y luego de la integración matemática, se obtiene:

$$S_{NP}(t) = S_T(1 - e^{-kt}) \quad (7.3)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación (7.3) por el área proyectada de una nanopartícula, A_{NP} y dividiendo por el área de referencia seleccionada A_R (en este caso $1,0 \mu\text{m}^2$), puede obtenerse la fracción de área ocupada por las NPs:

$$f(t) = \frac{A_{NP} S_{NP}}{A_R} = \frac{A_{NP} S_T}{A_R} (1 - e^{-kt}) \quad (7.4)$$

Debido a que se desea calcular el porcentaje de cubrimiento superficial de las NPs, $\sigma(t) = 100 \times f(t)$, bajo la cinética de *pseudo-primer orden*, la evolución de σ con el tiempo está dada por:

$$\sigma(t) = \sigma_m(1 - e^{-kt}) \quad (7.5)$$

donde σ_m es el valor máximo alcanzado asintóticamente a $t \rightarrow \infty$.

Para corroborar este modelo cinético, se obtuvieron imágenes SEM de los sustratos a diferentes tiempos de inmersión en la solución de NPs para dos concentraciones bien diferenciadas de APTES. En la figura 7.1 se presentan las

imágenes de la plataforma resultante cuando la concentración de *APTES* en la funcionalización, es 0,001%v/v. A medida que aumenta el tiempo de inmersión, la cantidad de NPs soportadas, también se incrementa.

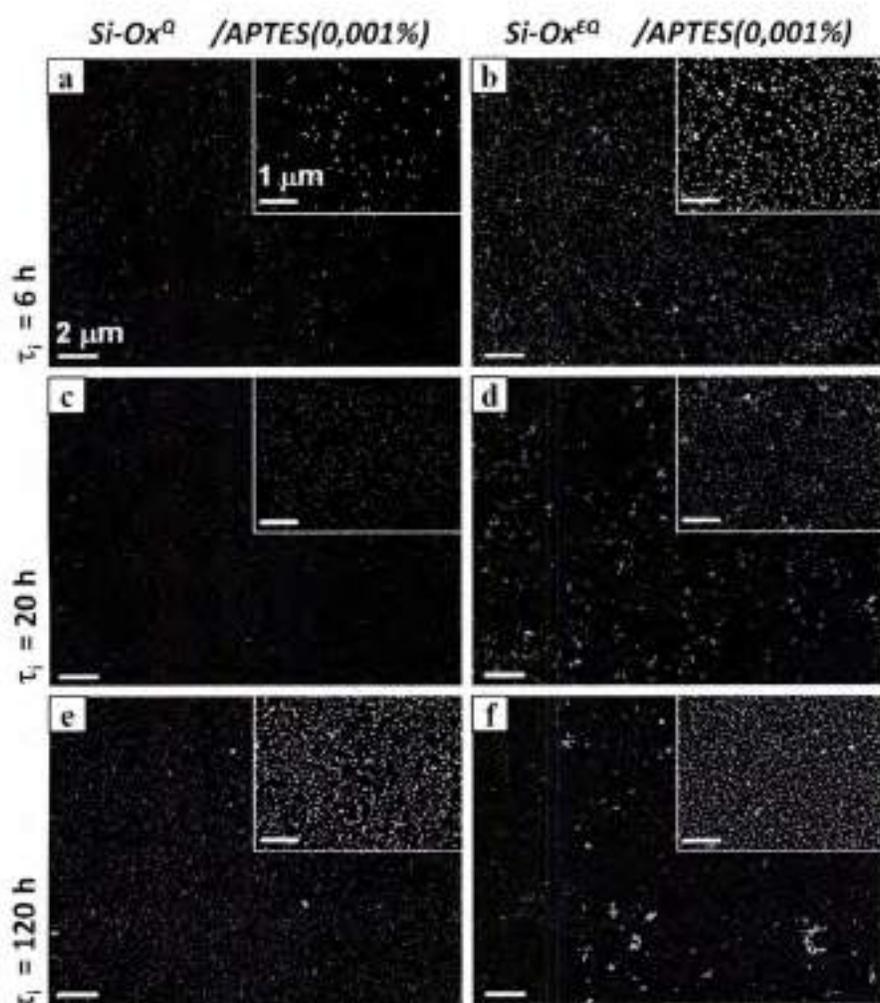


Figura 7.1 . Imágenes SEM de las superficies funcionalizadas con *APTES* 0,001% v/v, *Si-Ox^Q-R* (a, c, e) y *Si-Ox^{EQ}-R* (b, d, f), luego de un tiempo de inmersión τ_i de 6 (a, b), 20 (c, d) y 120 h (e, f) en una solución coloidal de NPs de Au de 60 nm de diámetro.

Los paneles a, c y e corresponden a $\tau = 6, 20$ y 120 horas de inmersión de los sustratos tratados químicamente (*Si-Ox^Q-R*). Mientras que los paneles b, d y f corresponden a los mismos tiempos de inmersión para los sustratos tratados electroquímicamente (*Si-Ox^{EQ}-R*). A simple vista se pueden observar dos características: 1) Hay una distribución más homogénea de NPs para las muestras tratadas electroquímicamente; 2) a igual tiempo de

inmersión, hay una mayor densidad de NPs en los sustratos pretratados electroquímicamente.

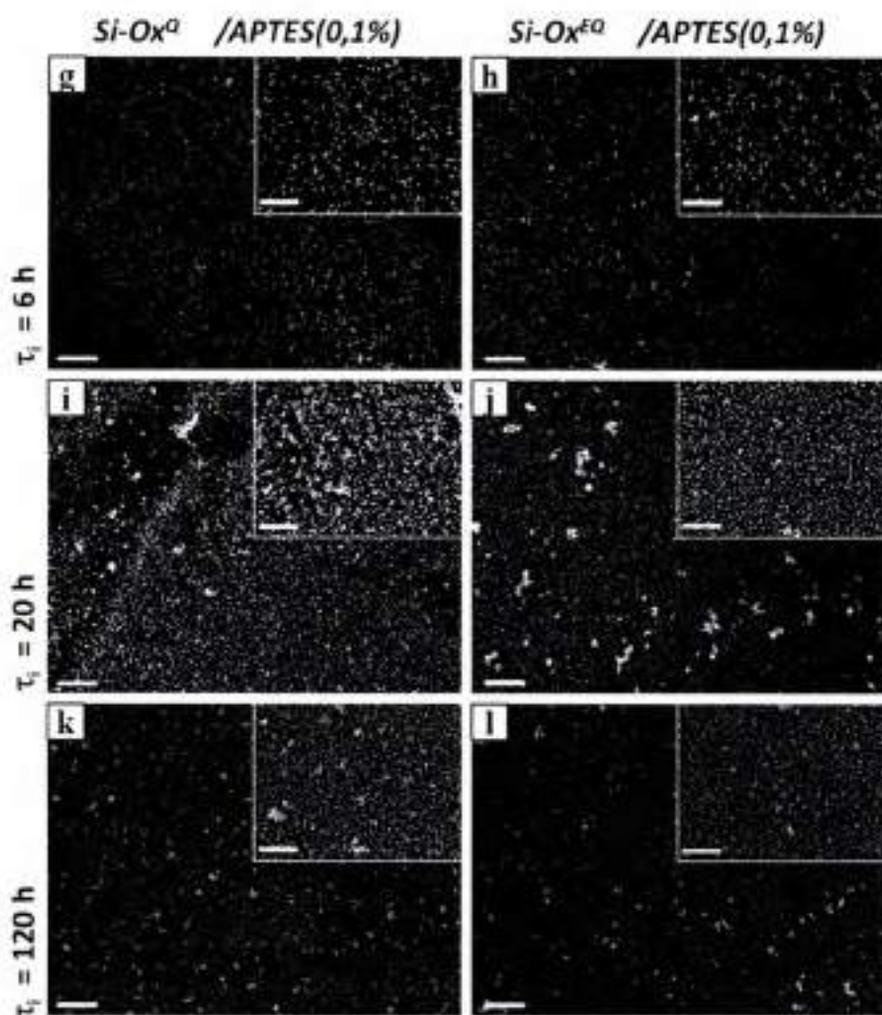


Figura 7.2 . Imágenes SEM de las superficies funcionalizadas con *APTES* 0,1% v/v, *Si-Ox^Q-R* (g, i, k) y *Si-Ox^{EQ}-R* (h, j, l), luego de un tiempo de inmersión $\tau_i = 6$ (g, h), 20 (i, j) y 120 h (k, l) en una solución coloidal de NPs de Au de 60 nm de diámetro.

Si se considera que los experimentos fueron llevados a cabo en las mismas condiciones de temperatura, humedad, etc.; las diferencias observadas para los dos grupos de muestras no pueden atribuirse a diferencias en las condiciones experimentales. Además, como la solución coloidal utilizada fue la misma para todas las

muestras, el comportamiento encontrado tampoco puede ser debido a la solución de NPs. Por lo que la diferencia en el cargado puede deberse a diferencias en los sustratos de base o a las características de las capas de *APS* formadas sobre estos.

En la **figura 7.2** se muestran imágenes SEM de las superficies a diferentes tiempos de inmersión en la solución de NPs, en iguales condiciones experimentales que las mostradas en la **figura 7.1**, pero cuando la concentración de *APTES* es 0,1%v/v. Para esta serie de muestras, las diferencias son mucho menos evidentes, y además, de la simple observación de las imágenes SEM, no pueden determinarse diferencias en la densidad superficial de NPs.

Para confirmar la hipótesis surgida a partir de la observación de las imágenes SEM, se realizó un análisis cuantitativo del porcentaje de cubrimiento superficial de NPs σ , en función del tiempo de inmersión en la solución de NPs (**figura 7.3**). Para esto, se determinó mediante un software el área geométrica ocupada por las NPs en un área representativa de $\sim 25 \mu\text{m}^2$ de la muestra. Este cálculo fue repetido para cada experimento, eligiendo diferentes regiones en la misma muestra en las imágenes SEM (**figuras 7.1 y 7.2**). Para la concentración de *APTES* 0,001% (**figura 7.3a**). Vemos que la diferencia del cubrimiento es marcada como ya se observaba en las imágenes SEM. No así, para cuando la concentración de *APTES* es mayor (**figura 7.3b**), donde los puntos experimentales para cada tipo de superficie, están solapadas (considerando el error experimental).

Las líneas que unen los puntos experimentales en la **figura 7.3**, son ajustes de la **ecuación 7.5** y muestran que el acuerdo es bueno, corroborando así que el modelo cinético simple asumido describe correctamente los experimentos realizados. En la **tabla 7.1** se presentan los parámetros de ajuste utilizados para las curvas de la **figura 7.3**. A la menor concentración de *APTES*, el valor de σ_{∞} para la superficie *Si-Ox^{EQ}-R* (37%) es alrededor de 68% mayor que para la superficie *Si-Ox^Q-R* (22,5%). Este comportamiento puede ser explicado si la densidad superficial de sitios de anclaje, relacionada con los grupos amino terminales en la superficie *Si-Ox^{EQ}-R*, es significativamente mayor que en la superficie *Si-Ox^Q-R*. En contraste, para mayor concentración de *APTES*, las funciones $\sigma(t)$ presentan el mismo comportamiento para ambas superficies, por lo que sería esperable que la densidad de sitios de anclaje sea similar.

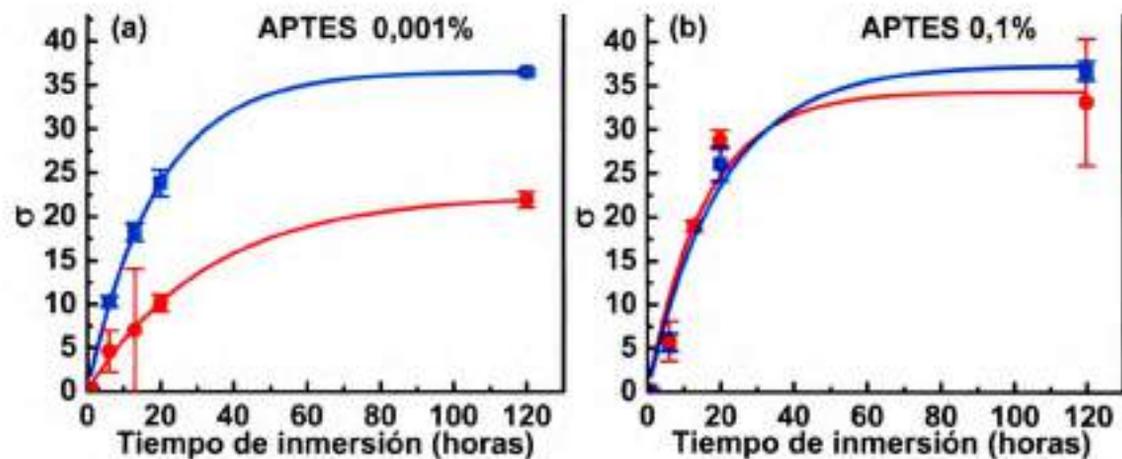


Figura 7.3 . Cinética de cubrimiento de las NPs para las diferentes superficies de silicio $Si-Ox^Q-R$ (rojo) y $Si-Ox^E-R$ (azul), funcionalizadas con (a) *APTES* 0,001% v/v y (b) 0,1% v/v.

Tabla 7.1 . Parámetros cinéticos del modelo utilizado para el ajuste de las curvas experimentales de la **figura 7.3**.

	APTES 0,001%		APTES 0,1%	
	σ_m	k (h^{-1})	σ_m	k (h^{-1})
$Si-Ox^E$	(37 ± 1)	$(0,053 \pm 0,003)$	(37 ± 4)	$(0,05 \pm 0,01)$
$Si-Ox^Q$	$(22,5 \pm 0,7)$	$(0,030 \pm 0,002)$	(34 ± 4)	$(0,06 \pm 0,02)$

Derivando la **ecuación 7.5** en el límite de tiempos cortos, puede obtenerse una ecuación muy simple que da cuenta de las velocidades iniciales del proceso de cubrimiento:

$$v_0 = \left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \sigma_m k_1 \quad (7.6)$$

cuando la solución de *APTES* es concentrada, las velocidades iniciales son iguales, pero cuando la concentración de *APTES* es baja, v_0 es 3 veces más grande para la superficie $Si-Ox^E-R$ que para la $Si-Ox^Q-R$, con valores de 2,07 y 0,67 h^{-1} , respectivamente. Por lo

que la afinidad del sustrato pretratado electroquímicamente por las NPs es claramente mayor.

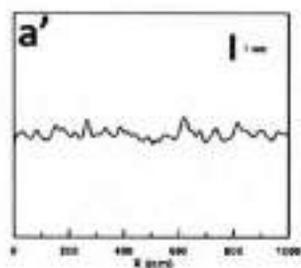
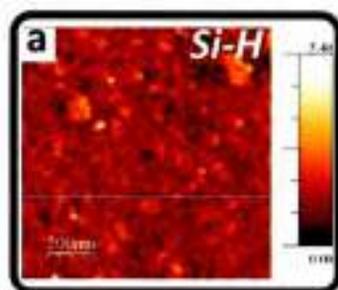
7.4 Caracterización de las superficies mediante microscopía de fuerza atómica (AFM)

En la **figura 7.4** se muestran imágenes AFM en modo intermitente realizadas en aire de todas las superficies utilizadas, donde para cada una, se incluye un corte de la sección transversal. Los paneles a y a' muestran que la superficie hidrogenada es relativamente lisa, con valores de alturas por debajo de 1 nm. Si bien la muestra es "lisa" en la escala nanométrica, presenta cierta rugosidad a escala atómica.

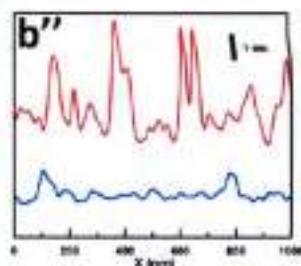
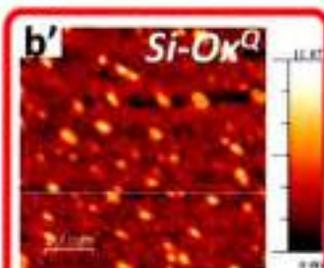
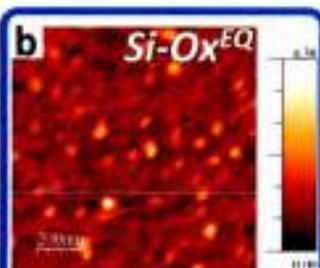
En los paneles b, b', b'' se muestran las imágenes AFM y los perfiles de las superficies $Si-Ox^{E0}$ y $Si-Ox^Q$. Por comparación entre las imágenes AFM, se observa claramente que las superficies de $Si-Ox^{E0}$ son mucho menos rugosas que las superficies de $Si-Ox^Q$. En las secciones transversales se puede ver que en la superficie $Si-Ox^{E0}$, las alturas se encuentran por debajo de 1 nm, mientras que en la superficie $Si-Ox^Q$ alcanzan valores de ~4 nm.

También se muestran las imágenes AFM de $Si-Ox^{E0-R}$ y $Si-Ox^Q-R$ a baja (**figura 7.4 c, c', c''**) y alta (**figura 7.4, d, d', d''**) concentración de *APTES*. Si se comparan las superficies modificadas con la misma concentración de *APTES*, las muestras de $Si-Ox^{E0-R}$ son menos rugosas que las muestras de $Si-Ox^Q-R$, magnificándose esta diferencia a concentraciones de *APTES* bajas (**figura 7.4c y c'**). Mediante el análisis de las secciones transversales respectivas (panel c'' y d''), también se observa esta característica.

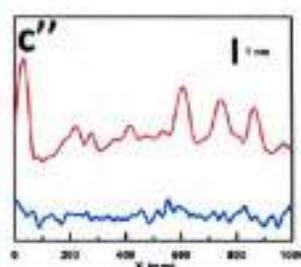
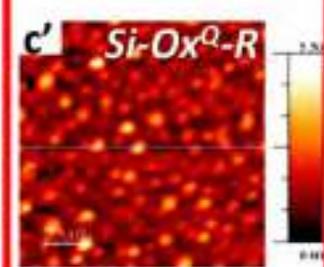
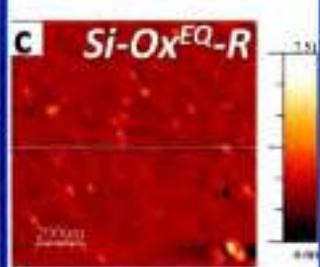
Al comparar las imágenes y los perfiles de las superficies $Si-Ox^Q-R$ se observa que mientras más concentrada es la solución de *APTES*, menos rugosa es la superficie de la plataforma. En cambio, para $Si-Ox^{E0-R}$ no se observan diferencias.



Sin APTEs



APTES 0,001%



APTES 0,1%

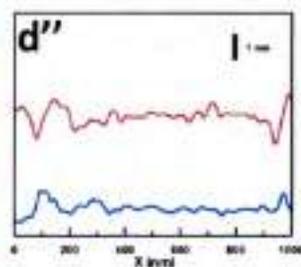
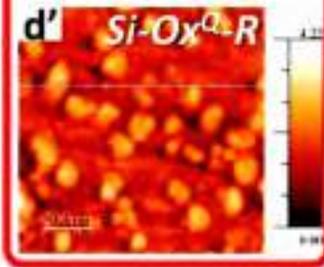
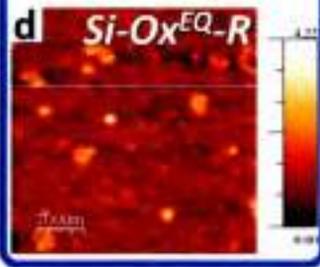


Figura 7.4 . Imágenes y cortes transversales de microscopía de fuerza atómica en modo intermitente. Para los sustratos (a, a') $Si-H$, (b, b') $Si-Ox^{EQ}$, (b', b'') $Si-Ox^Q$, (c, c'') $Si-Ox^{EQ-R}$ (APTES 0,001%), (c', c'') $Si-Ox^Q-R$ (APTES 0,001%), (d, d'') $Si-Ox^{EQ-R}$ (APTES 0,1%), (d', d'') $Si-Ox^Q-R$ (APTES 0,1%). Los paneles b'', c'' y d'' muestran los cortes transversales de los sustratos formados electroquímicamente (azul) y químicamente (rojo). La escala de altura es de 1 nm.

A efectos de establecer un análisis estadístico cuantitativo de la rugosidad superficial, se calculó el valor de rugosidad cuadrática media de las alturas (*RMS*) en las imágenes completas:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |Z(x, y) - \bar{Z}|^2 dx} \approx \sqrt{\frac{1}{L} \sum_0^L |Z(x, y) - \bar{Z}|^2} \quad (7.7)$$

donde $Z(x, y)$ en el punto L de la imagen AFM y \bar{Z} es el promedio de las alturas en la imagen.

El cálculo del valor *RMS* de una superficie se puede realizar en alguna zona de interés de la imagen ó en la imagen completa, mediante el empleo de todos los puntos escaneados de la muestra (en este caso, alrededor de 60.000 puntos). En la **tabla 7.2** se muestran los valores de *RMS* para las superficies *Si-H*, *Si-Ox^{EQ}* y *Si-Ox^Q* y las superficies *Si-Ox^{EQ}-R* y *Si-Ox^Q-R* luego de la funcionalización con *APTES* a baja y alta concentración.

Para la superficie hidrogenada se obtuvo un *RMS* de 0,2 nm, lo que indica que las muestras son lisas en la escala de los nanómetros. Los valores de *RMS* obtenidos muestran que las superficies pretratadas químicamente son tres veces más rugosas que *Si-Ox^{EQ}*.

Considerando que el estado inicial de ambas superficies es el mismo (*Si-H*), se puede concluir que mediante la oxidación electroquímica, la rugosidad superficial aumenta muy poco, siendo 0,1 nm el cambio producido por la oxidación. Mientras que la oxidación química produce un cambio mayor de la rugosidad superficial desde 0,2 nm a 1,0 nm.

En base a los resultados de *RMS* obtenidos a partir de las imágenes AFM, se ha logrado establecer que la superficie de silicio más lisa corresponde a la de *Si-H*. Las superficies de *Si-Ox^{EQ}-R* funcionalizadas y *Si-Ox^{EQ}* sin funcionalizar, poseen prácticamente la misma rugosidad, con valores ligeramente superiores a *Si-H*. Por lo tanto la funcionalización con *APTES* no produce cambios en el valor de *RMS* en el rango de concentraciones utilizadas. Por otra parte, la superficie de *Si-Ox^Q* sin funcionalizar, posee el mayor valor de *RMS*. Sin embargo, cuando las superficies *Si-Ox^Q* son funcionalizadas, la rugosidad disminuye al aumentar la concentración de

APTES utilizada. Cuando la superficie de $Si-Ox^Q$ es funcionalizada con baja concentración de *APTES* (0,001%), la rugosidad cambia de 1,0 nm para la superficie $Si-Ox^Q$ sin funcionalizar a 0,6 nm. A concentraciones de *APTES* altas, el valor de RMS de $Si-Ox^Q-R$ es 0,4 nm, similar al valor de rugosidad de las superficies de $Si-Ox^{EQ}-R$ en la misma concentración de *APTES*.

Tabla 7.2 . Valores de *RMS* obtenidos del análisis de las imágenes AFM mostradas en la figura 7.4.

RMS (nm)			
	Sin APTES	APTES 0,001%	APTES 0,1%
<i>Si-H</i>	0,2		
$Si-Ox^{EQ}$	0,3	0,3	0,3
$Si-Ox^Q$	1,0	0,6	0,4

Una posible explicación para los cambios de *RMS* observados en las superficies $Si-Ox^Q$, se basa en considerar la alta rugosidad de la superficie de partida donde se observa gran cantidad de picos, valles y cavidades. La rugosidad podría estar disminuyendo por una acumulación preferencial de materia (moléculas de *APTES*) en estos defectos superficiales (valles y cavidades), produciendo superficies más suaves y lisas.

7.5 Caracterización de las capas de APS mediante espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X

Como se comentó anteriormente la causa aparente de la diferencia en el grado de cubrimiento de las diferentes superficies estaría vinculada de alguna manera con la estructura de la capa molecular de organosilano. En la sección anterior, se demostró mediante medidas de AFM que existe una gran diferencia entre la rugosidad de $Si-Ox^Q$ y $Si-Ox^{EQ}$. Resta conocer si esta diferencia en la rugosidad, provoca diferencias en la capa orgánica.

La fuerza impulsora que direcciona el anclaje de las NPs, es la interacción entre éstas con los grupos aminos terminales, por lo que la disponibilidad de estos grupos determinará la afinidad de la superficie por las NPs. Para realizar un análisis detallado de las características de las capas de APS se realizaron determinaciones por XPS. En la **figura 7.5** se muestran los espectros XPS de las diferentes superficies antes del anclaje de las NPs. Correspondientes a las superficies de silicio oxidadas (sin APS) y a las superficies funcionalizadas con 0,001% APTES y 0,1% APTES respectivamente, para los dos pretratamientos empleados. A energías de enlace chicas, se encuentran las señales correspondientes al Si 2s y 2p y a energías altas, se encuentra la región del O 1s. Entre estas regiones pueden apreciarse picos relacionados a los átomos de nitrógeno y carbono, ambos presentes en la molécula de APTES. La presencia de estas señales es indicativa que la funcionalización fue efectiva. Si bien ambas señales están relacionadas con el APTES, al ser XPS una técnica muy sensible, un análisis cuantitativo basado en las señales que corresponden a los átomos de C, no es la mejor elección ya que si se observa detenidamente la **figura 5 a y a'**, puede apreciarse que la señal de C 1s (~286 eV) está presente incluso en el sustrato de base (sin APTES). Este tipo de señales espúreas ha sido observada en diferentes trabajos en la literatura¹⁶ y posiblemente se debe a contaminación orgánica.

Para profundizar el análisis espectral, se han analizado principalmente las señales de N 1s ubicadas a ~401 eV.

En la **figura 7.6** se muestran con mayor grado de detalle, las regiones cercanas a 400 y 100 eV correspondientes a las señales de N 1s y Si 2p, respectivamente. Con respecto al silicio, se puede definir la presencia de dos bandas separadas en energía, una a 99,4 eV correspondiente al silicio metálico (A_{Si}), y otra más ancha centrada en 103,2 eV, proveniente del silicio (IV) que forma el SiO₂ (A_{Ox}). A partir de la relación de áreas entre estas dos bandas, se puede establecer el espesor de la capa de óxido formada, cercana a ~1,2 nm para ambos pretratamientos (ver **tabla 7.3**). Este espesor fue determinado mediante la **ecuación 2.2**:

$$d_{ox} = \lambda_{ox} \ln \left(\frac{A_{ox} n_{Si} \lambda_{Si}}{A_{Si} n_{ox} \lambda_{Ox}} + 1 \right) \quad (7.8)$$

donde los valores de los parámetros utilizados fueron los siguientes: $\lambda_{ox} = 3,2 \text{ nm}$; $\lambda_{Si} = 2,7 \text{ nm}$; $n_{ox} = 36,5 \text{ kmol m}^{-3}$; $n_{Si} = 83,2 \text{ kmol m}^{-3}$.

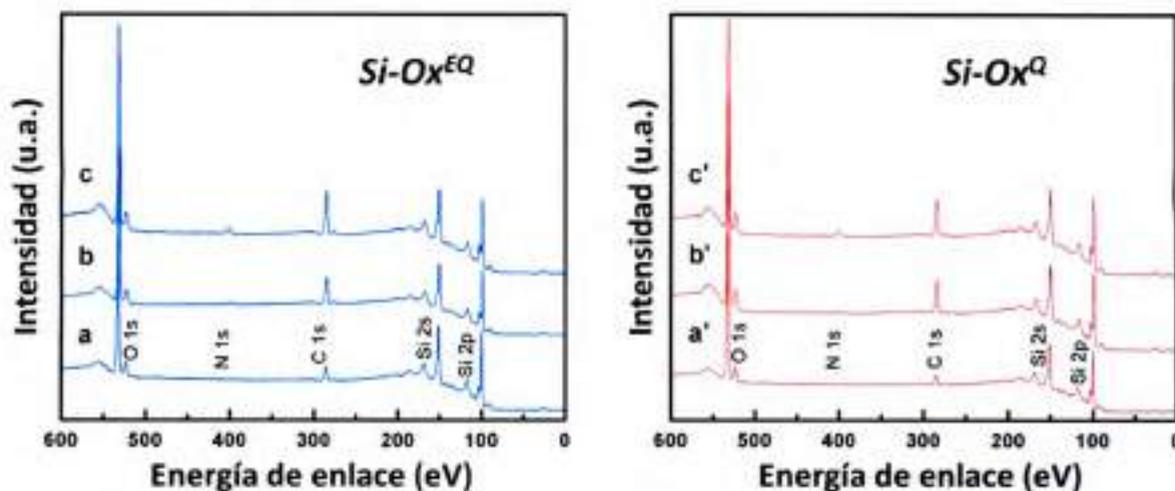


Figura 7.5 . Espectros XPS de las superficies $Si-Ox^{EQ}$ (azul) y $Si-Ox^Q$ (rojo). En ausencia de APTES (a, a'), funcionalizadas con APTES 0,001% v/v (b, b') y con APTES 0,1% v/v (c, c')

La banda del N 1s es bastante ancha y puede ser deconvolucionada en 2 o más componentes. En el presente estudio la señal de N 1s para las diferentes muestras presenta una estructura compleja, y fue descrita por tres contribuciones: a **399,9 eV** los grupos amino libres $-NH_2$, a **401,0 eV** las aminas protonadas $-NH_3^+$ y la tercer componente conformada por grupos amino interactuando con grupos hidróxidos o directamente con otro átomo de silicio **RNH-SiO**, a **402,5 eV**.

El grupo **RNH-SiO** podría evidenciar el grado de polimerización en las capas de APTES (para ambas concentraciones) sobre las distintas superficies. La polimerización entre las moléculas de APTES conduce a una estructura altamente desordenada. Mediante la comparación de los espectros XPS en la zona de N 1s se puede establecer que la muestra $Si-Ox^{EQ-R}$ funcionalizada con baja concentración de APTES, se diferencia claramente de las otras superficies.

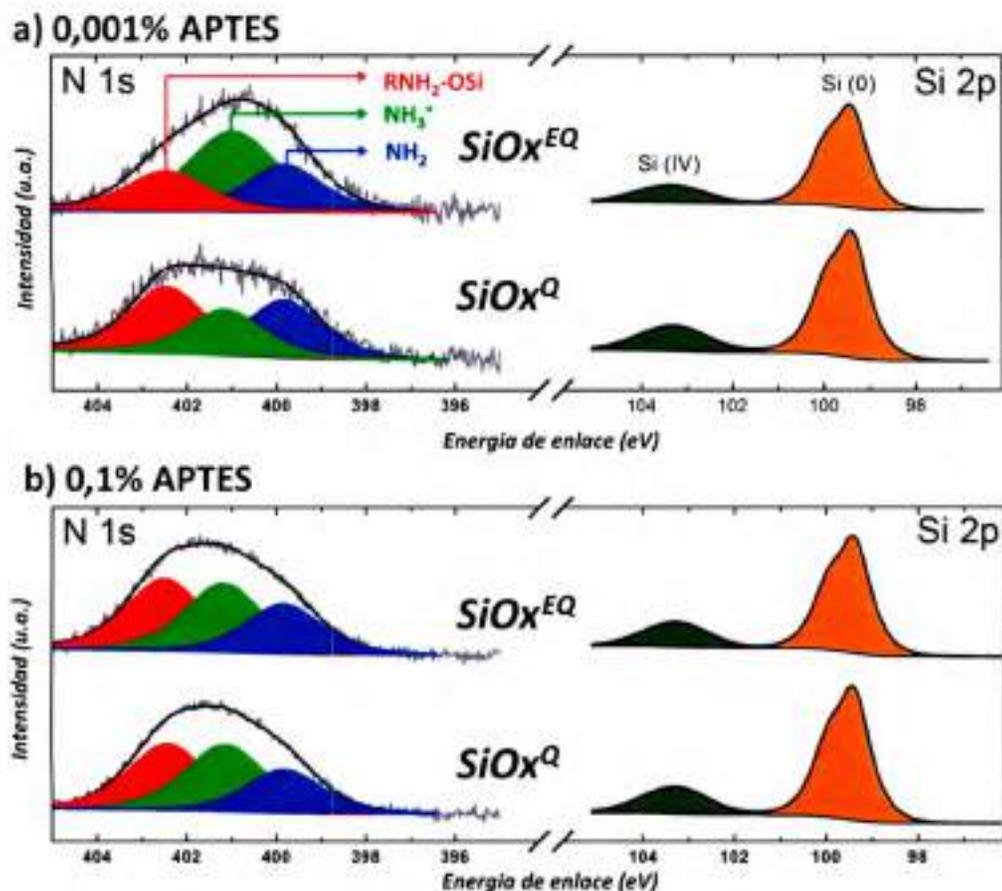


Figura 7.6 . Espectros XPS con alta resolución en zonas de enlace de señales N 1s y Si 2p, para las muestras de $Si-Ox^{EQ-R}$ y $Si-Ox^Q-R$ luego de la funcionalización con *APTES* 0,001% (a) y 0,1% (b). En colores se diferencian las contribuciones de las señales.

En la **tabla 7.3** se muestran los porcentajes del contenido de los distintos grupos funcionales en ambas superficies oxidadas y funcionalizadas con *APTES* 0,001% y 0,1%. La fracción de cada grupo funcional fue determinada por la relación porcentual de área de la componente asignada en el espectro, dentro de la zona de energía de enlace correspondiente al N 1s ($-NH_2$, $-NH_3^+$, $RNH-SiO$), respecto al área de la señal de silicio en el seno del material (98-101 eV). Comparando el contenido de nitrógeno total en cada muestra luego de la funcionalización con *APTES*, se puede concluir que hay aproximadamente el doble de moléculas de *APTES* en la capa orgánica cuando se utiliza la mayor concentración de *APTES* (0,1%). Además, al comparar una misma

concentración de *APTES* en los distintos óxidos, se observa que la cantidad de moléculas es equivalente para las dos concentraciones utilizadas.

Tabla 7.3 . Porcentajes normalizados relativos a la señal de Si 2p (0) de las diferentes componentes de la banda de N 1s en los espectros XPS, en las capas funcionalizadas con *APTES* 0,001% y 0,1% para las superficies *Si-Ox^{EQ}-R* y *Si-Ox^Q-R*. Los valores entre paréntesis corresponden a los porcentajes normalizados respecto al N 1s total de cada columna. En la última fila se incluyen los valores de los espesores de las capas de óxidos calculados utilizando la **ecuación (7.8)**.

	<i>Si-Ox^{EQ}</i>		<i>Si-Ox^Q</i>	
<i>N 1s/Si 2p(0)</i>	<i>APTES</i> 0,001%	<i>APTES</i> 0,1%	<i>APTES</i> 0,001%	<i>APTES</i> 0,1%
-NH₂	0,9±0,5 (26)	1,9±0,5 (26)	0,9±0,5 (34)	1,6±0,5 (24)
-NH₃⁺	1,8±0,5 (51)	2,7±0,5 (36)	0,7±0,5 (27)	2,6±0,5 (39)
RNH-Osi	0,8±0,5 (23)	2,8±0,5 (38)	1,1±0,5 (39)	2,5±0,5 (37)
<i>N 1s total</i>	3,5±0,5 (100)	7,4±0,5 (100)	2,7±0,5 (100)	6,7±0,5 (100)
<i>d_{ox}</i> (nm)	1,1±0,1		1,2±0,1	

Si se analizan los datos de la **tabla 7.3** para la funcionalización con *APTES* 0,1% se obtienen las siguientes características. Primero, la cantidad relativa de cada grupo funcional dentro del error experimental es la misma para ambos óxidos. Segundo, como la cantidad de grupos **RNH-SiO** para las muestra *Si-Ox^{EQ}-R* y *Si-Ox^Q-R* es la misma, ambas muestras presentan el mismo grado de polimerización. Tercero, la disponibilidad de grupos **-NH₂** y **-NH₃⁺** es idéntica en las dos muestras.

Estos resultados indican que ambas muestras de óxidos luego de ser funcionalizadas con *APTES* 0,1%, son indistinguibles entre sí, no sólo respecto a los grupos funcionales determinados por XPS, sino que también en la topografía superficial determinada por AFM y en los valores de *RMS*. Resultado que está en concordancia con las cinéticas de anclaje de NPs equivalentes.

La situación con las superficies funcionalizadas con *APTES* 0,001% es completamente diferente. En particular, el contenido relativo de los grupos **-NH₃⁺** es

significativamente mayor en las muestras de $Si-Ox^{E0}-R$, mientras que el contenido porcentual de los grupos $RNH-SiO$, es superior en aquellas de $Si-Ox^Q-R$. Las diferencias en la capa superficial encontradas mediante XPS, muestran que existe un mayor grado de polimerización en las muestras $Si-Ox^Q-R$, y este efecto está acompañado con una menor cantidad de grupos $-NH_3^+$. Así, a diferencia de lo ocurrido en la funcionalización con *APTES* 0,1%, los sustratos funcionalizados con *APTES* 0,001% son diferenciables tanto por las características de la capa orgánica como por la topografía superficial.

Teniendo en cuenta los espectros XPS y las medidas de rugosidad superficial determinadas a partir de las imágenes AFM, es posible concluir que la notable disminución en el valor de *RMS* de las muestras de $Si-Ox^Q$ (figura 7.4 y tabla 7.2), podría deberse a la acumulación de materia en los valles y cavidades de la superficie, promoviendo a su vez, la polimerización de las moléculas de *APTES* en la capa orgánica.

7.6 Detección de moléculas sonda mediante las plataformas plasmónicas.

En esta sección se mostrará cualitativamente, el potencial de estos sustratos funcionalizados con NPs de Au para la detección SERS de rodamina. En la figura 7.7 se muestran los espectros Raman de diferentes estadios de las plataformas plasmónicas. Los sustratos de silicio base (espectro negro) poseen señales Raman características debido a los fonones, ubicadas a 300, 520 y 950 cm^{-1} , siendo la más importante en intensidad, la ubicada a los 520 cm^{-1} . Una vez funcionalizado con *APTES* 0,001% y soportadas las NPs de Au (120 h en sustratos pretratados electroquímicamente) además de los modos mencionados del Si, aparecen señales correspondientes a vibraciones de las estructuras carbonaceas, principalmente en la región entre los 1200 y 1600 cm^{-1} , atribuibles a la señales, atribuibles a la señales SERS de la capa de *APS*. Si bien *a priori* las bandas de la región de huella dactilar del *APS* dificultarían una correcta detección una molécula sonda, esto no es un impedimento ya que la sección eficaz Raman del *APS* es baja. De hecho, la sección eficaz de la rodamina es varios órdenes de magnitud superior. Por otra parte, debido a que la incidencia del láser de excitación es

perpendicular a la superficie de los sustratos, los máximos incrementos de campo eléctrico se encuentran en la región interpartícula y no en la región entre el sustrato y la NP, por lo que el incremento SERS de las señales de rodamina es también superior que el incremento producido en la capa de APS.

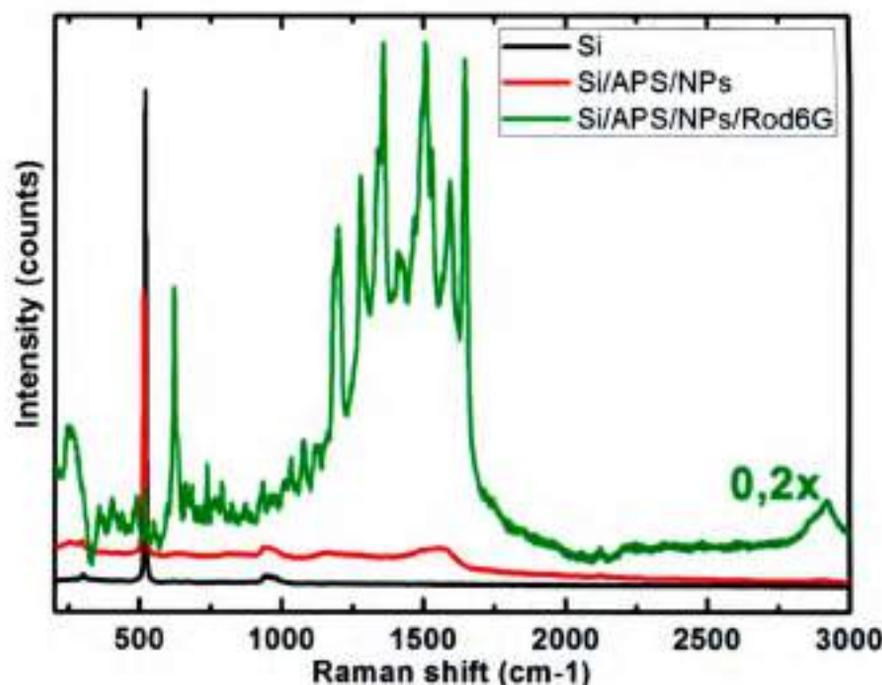


Figura 7 . Espectros Raman de las plataformas nanoestructuradas: $Si-Ox^{EQ}$ (espectro negro), $Si-Ox^{EQ}-R(0,001\%)-NPs(120h)$ (espectro rojo) y $Si-Ox^{EQ}-R(0,001\%)-NPs(120h)-Rod6G(1x10^{-5}M)$ (espectro verde). $\lambda_{exc}=633\text{ nm}$.

7.7 Conclusiones

La cinética de anclaje de NPs en superficies de Si (111) pretratadas electroquímica o químicamente y luego funcionalizadas con APTES, resultó ser fuertemente dependiente de la combinación entre la rugosidad superficial y la disponibilidad de grupos $-NH_3^+$ en la capa de aminosilano.

Ambos pretratamientos oxidativos forman capas de óxido delgadas, siendo más "agresivo" el tratamiento con solución "piraña". Por esta razón, las superficies $Si-Ox^Q$

tienen una rugosidad 3 veces mayor que las $Si-Ox^{EQ}$, condicionando de alguna manera, la "calidad" de la capa molecular formada. Por análisis XPS se encuentra que cuando la concentración de *APTES* utilizada en la funcionalización es baja, en las superficies $Si-Ox^Q-R$ la señal correspondiente al N 1s tiene una contribución grande de grupos $RNH-SiO$, los cuales están asociados con la polimerización de *APTES*. Como contrapartida, en iguales condiciones en las superficies $Si-Ox^{EQ}-R$ los grupos de mayor contribución son los $-NH_3^+$. Las diferencias encontradas, determinan la cinética de cargado de NPs en la plataforma, ya que la interacción NPs/superficie, se da entre los aniones citrato de la superficie de la nanopartícula con los grupos amina protonados de la superficie de Si. Cuanto mayor es la disponibilidad de sitios con NH_3^+ que tiene la superficie, mayor será su afinidad por las NPs. Cuando la concentración de *APTES* es baja, las $Si-Ox^{EQ}-R$ alcanzan cubrimientos del 36% en comparación con $Si-Ox^Q-R$ donde se alcanza apenas 23%. Si la concentración de *APTES* es grande, tanto la rugosidad superficial determinada por *RMS* como la composición de las capas moleculares de *APS*, son equivalentes, por lo tanto la cinética de cargado de NPs también lo es. Estas plataformas constituyen sustratos SERS robustos y cualitativamente se demostró que aunque su superficie esté funcionalizada con *APS*, dan lugar a incrementos SERS significativos de moléculas sonda adsorbida sobre su superficie.

7.8 Referencias

1. Y. Xia, Y. Ramgopal, H. Li, L. Shang, P. Srinivas, V. A. Kickhoefer, L. H. Rome, P. R. Preiser, F. Boey, H. Zhang, S. S. Venkatraman, *ACS Nano*, 2010, 4, 1417–1424.
2. P. Kannan, S. A. John, *Electrochim. Acta*, 2010, 55, 3497–3503.
3. Q. Su, X. Ma, J. Dong, C. Jiang, W. Qian, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3, 1873–1879.
4. S. Hashimoto, T. Uwada, M. Hagiri, R. Shiraishi, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 4986–4993.
5. N. Nath, A. Chilkoti, *Anal. Chem.*, 2004, 76, 5370–5378.

6. E. A. Smith, W. Chen, *Langmuir*, 2008, 24, 12405–12409.
7. K. C. Grabar, K. J. Allison, B. E. Baker, R. M. Bright, K. R. Brown, R. Griffith Freeman, A. P. Fox, C. D. Keating, M. D. Musick, M. J. Natan, *Langmuir*, 1996, 12, 2353–2361.
8. P. Thissen, T. Peixoto, R. C. Longo, K. Cho, W. G. Schmidt, Y. J. Chabal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 8869–8874.
9. D. Aureau, Y. Varin, K. Roodenko, O. Seitz, O. Pluchery, Y. J. Chabal, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 14180–14186.
10. J. A. Harnisch, A. D. Pris, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 5829–5830.
11. R. G. Acres, A. V. Ellis, J. Alvino, C. E. Lenahan, D. A. Khodakov, G. F. Metha, G. G. Andersson, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 6289–6297.
12. A. F. Scarpettini, A. V. Bragas, *Langmuir*, 2010, 26, 15948–15953.
13. R. M. Pasternack, S. Rivillon Amy, Y. J. Chabal, *Langmuir*, 2008, 24, 12963–2971.
14. K. M. R. Kallury, P. M. Macdonald, M. Thompson, *Langmuir*, 1994, 10, 492–499.
15. N. A. Lapin, Y. J. Chabal, *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 8776–8783.
16. T. Masuda, K. Shimazu, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 10923–10930.

Capítulo 8

Propiedades ópticas de nanoalambres de ZnO: mediciones SNOM y cálculo electrodinámico

- 8.1 *Antecedentes: Microscopía óptica de campo cercano y resonadores dieléctricos.*

- 8.2 *Mediciones experimentales SNOM del campo cercano de nanoalambres de óxido de zinc*

- 8.3 *Reconstrucción de la punta de prueba utilizando información topográfica*

- 8.4 *Modelado electrodinámico: imágenes SNOM simuladas, asignación de modos de cavidad.*

- 8.4.1 *Efecto del tamaño del alambre*

- 8.4.2 *Efecto de la longitud de onda de iluminación*

- 8.5 *Conclusiones*

- 8.6 *Referencias*

8.1 Antecedentes: Microscopía Óptica de Campo Cercano y Resonadores dieléctricos

En la búsqueda de la miniaturización de los componentes optoelectrónicos se ha encontrado que uno de los principales desafíos es la confinación de la luz en resonadores en la escala nanométrica.¹ Los nanoalambres de materiales semiconductores constituyen un tipo de nanoestructuras prometedoras para ese fin. Además, se pueden sintetizar con relativa facilidad, con una muy buena calidad y posible producción masiva, utilizando metodologías tales como el método de fase vapor-liquida-sólida asistido por catalizadores metálicos.² Utilizando estos métodos se logran ensambles de alambres con diámetros que oscilan entre unas pocas decenas a varios cientos de nanómetros, y longitudes del eje de muchos micrones. En este sentido, el ZnO (band gap directo = 3,3 eV) y otros materiales semiconductores de "band gap" grande, son particularmente eficientes para ser utilizados en resonadores, por su transparencia en la región del visible del espectro electromagnético, siendo sintetizados en forma de nanoalambres con estructura monocristalina y sección hexagonal. Estos nanoalambres pueden actuar como cavidades ópticas en las que se pueden resonar diferentes modos de Fabry-Pérot (FP), donde la luz se propaga a lo largo del eje mayor del alambre, rebotando en los dos extremos hexagonales opuestos. Además de los modos FP, pueden encontrarse los llamados "Whispering Gallery modes" (modos de susurro), los cuales serán dominantes en este tipo de nanoestructuras ya que exhiben bajas pérdidas y grandes factores Q (factor que vincula la intensidad de una señal con su ancho a media altura).³ Es destacable en el óxido de zinc su gran energía de enlace, la que permite observar en forma clara, los efectos polaritónicos a temperatura ambiente.⁴

Los resonadores en forma de nanoalambres son los componentes activos en una amplia variedad de nanocomponentes optoelectrónicos y sistemas nanofotónicos, como por ejemplo cavidades emisoras de luz,^{3,6-10} láseres,^{5,11-13} conversores de frecuencia,¹⁴ sensores,^{15,16} celdas solares,¹⁷ e instrumentos de guía de onda.¹⁸⁻²³ La performance de estos dispositivos depende en gran medida de la estructura del modo activo, es decir de la distribución del campo electromagnético en el interior de la cavidad óptica. Por lo

tanto, un conocimiento detallado de la estructura del modo es esencial para el diseño racional de este tipo de instrumentos o para el entendimiento de su principio físico de funcionamiento. Desde el punto de vista experimental, hay varios puntos que faltan responder al respecto.

La mayoría de los reportes en literatura están dirigidos al estudio de la dependencia espectral de la emisión y las propiedades de guía de onda de nanoalambres de materiales semiconductores, donde se analizan propiedades de *campo lejano*, donde la resolución está limitada por el límite de difracción de la luz.^{8,9,11,18,21-23} Por el contrario, se cuenta con un volumen mucho menor de datos relativos a las propiedades de *campo cercano*, en este tipo de sistemas. En un trabajo pionero de Johnson y colaboradores,⁵ fue posible determinar las primeras estructuras de los modos de cavidad en los alambres de óxido de Zn. Por otra parte en los trabajos de Goñi y colaboradores, el estudio se enfoca en la detección del *campo cercano* generado por la recombinación radiativa relacionada con los defectos. En este sistema las emisiones ocurren a longitudes de onda particulares, formando una banda de luminiscencia con tres componentes (verde-amarillo-naranja).^{24,25} Por otra parte, se lograron obtener imágenes asociadas con la medición directa del *campo cercano* con una resolución superior a 100 nm, pero con poco contraste, no permitiendo la asignación del modo.²⁵

Desde un punto de vista teórico el estado actual es más satisfactorio, ya que se han logrado obtener cálculos de la distribución de los modos de *campo cercano*. Se han realizado muchos estudios de las propiedades de guía de onda de los nanoalambres hexagonales de ZnO, determinando a partir de cálculos de elementos finitos, la distribución del campo electromagnético de los modos de Fabry-Pérot. Por ejemplo, para la estimación de la reflectividad, la ganancia y los factores de calidad (Q) en este tipo de sistemas,²⁶ así también para modelar la aplicación de los mismos, como sensores ópticos mediante el campo evanescente.¹⁵ Los métodos de elementos finitos también se han utilizado para el estudio de la polarización y la estructura de los modos de luminiscencia y láser de nanolambres de ZnO, a energías cercanas al "band gap" fundamental, teniendo en cuenta en los cálculos las relaciones de dispersión del par exciton-polariton.¹³ Por el contrario, cálculos de elementos finitos tipo BEM (*boundary element method*), parecen ser muy adecuados para establecer las frecuencias de

resonancia, tiempos de vida y las distribuciones de campo cercano y lejano de los modos de susurro.^{3,19,27}

En este caso, el análisis teórico de los modos de susurro se reduce al problema del resonador dieléctrico en dos dimensiones dentro de una geometría hexagonal regular. Este tipo de métodos de cálculo, que son muy exitosos al simular los modos de radiación ya sea espontánea o estimulada, son menos efectivos al describir las distribuciones de campo electromagnético en condiciones de iluminación constante. Estas condiciones son las que generalmente se encuentran al realizar muchos tipos de mediciones como SNOM (microscopía óptica de campo cercano), coeficiente de extinción, reflectividad, etc. Sin embargo, metodologías como la aproximación de dipolos discretos (DDA) parece ser un buen candidato para cubrir estas falencias. Ya que es comúnmente utilizado para modelar este tipo de mediciones en sistemas plasmónicos, donde las propiedades ópticas están asociadas a las características del campo electromagnético lejano y cercano,²⁸⁻³² por lo cual debería ser aplicable a sistemas de resonadores dieléctricos.

Durante este trabajo de tesis, se demuestra que mediciones SNOM y simulaciones utilizando el método DDA pueden ser combinadas para lograr un mayor entendimiento de los fenómenos que determinan la estructura de los modos ópticos de nanoresonadores dieléctricos hexagonales (nanoalambres individuales de ZnO). Se encuentra que las estructuras de campo cercano en los nanoalambres dependen fuertemente del tamaño (diámetro del alambre), de la longitud de onda de la luz incidente, de la polarización (paralela o perpendicular al eje mayor del alambre), etc. Esta nueva información permite avanzar hacia el diseño de un modo más racional de componentes optoelectrónicos, que permita la manipulación de la luz en la nanoescala.

8.2 Mediciones experimentales SNOM del campo cercano de nanoalambres de óxido de zinc

En la **figura 8.1** se resumen los resultados SNOM obtenidos en el modo colección para dos nanoalambres de diferente diámetro. Los diámetros indicados han sido inferidos en base al desplazamiento vertical de la punta SNOM sobre cada alambre

(ver **figura 8.2**). Por el contrario, las dimensiones laterales no pueden ser consideradas ya que las dimensiones de la punta afectan esta magnitud. Observando en detalle las imágenes topográficas de los nanoalambres puede observarse que están soportados "apoyando" una de las facetas hexagonales.

En la **figura 8.1b y c** y **figura 8.1 e y f** se muestran las imágenes SNOM de los alambres obtenidas por excitación con láseres de dos longitudes de onda diferentes, una ultravioleta con energía cercana a la del "band gap" fundamental del ZnO y otra en el visible, donde el material es transparente. Para cada alambre, las imágenes de diferentes longitudes de onda fueron tomadas secuencialmente, manteniendo la punta del microscopio en contacto escaneando la región de interés, lo que permite asegurarse que se ha mapeado exactamente la misma región espacial para los diferentes láseres.

Las imágenes obtenidas son de gran calidad en estructura y contraste, las cuales son reproducibles para mediciones tomadas en diferentes días y en diferentes condiciones. Principalmente para la iluminación con luz ultravioleta (378 nm) se observa claramente una estructura con bandas bien definidas y una gran dependencia con el tamaño del alambre. Cuando el diámetro es variado entre 220 y 270 nm, la imágenes SNOM observadas cambian desde una con dos bandas centrales intensas, coincidentes con los bordes superiores de la faceta hexagonal para el alambre más pequeño, a una imagen con múltiples bandas de diferente intensidad, paralelas al eje mayor del alambre con mayor diámetro (**figura 1b y e**). Además, las distribuciones de intensidades en las imágenes SNOM se ven claramente afectadas por el cambio en la longitud de onda incidente. Cuando los nanoalambres son iluminados en el visible (633 nm), como se observa en los paneles (c) y (f) de la **figura 8.1**, una única banda intensa de campo cercano es observada. Resultados similares son encontrados cuando la iluminación se realiza con luz de longitudes de onda cercanas a ésta (azul, celeste, verde e infrarrojo). Esto se debe a que estas radiaciones se encuentran en la zona de transparencia del material y son poco influenciadas por el tamaño de los nanoalambres. Un hallazgo destacable es que esta banda central observada parece tener alguna especie de modulación periódica lo largo del eje mayor, la cual aparentemente es más intensa con la longitud de onda es mayor.

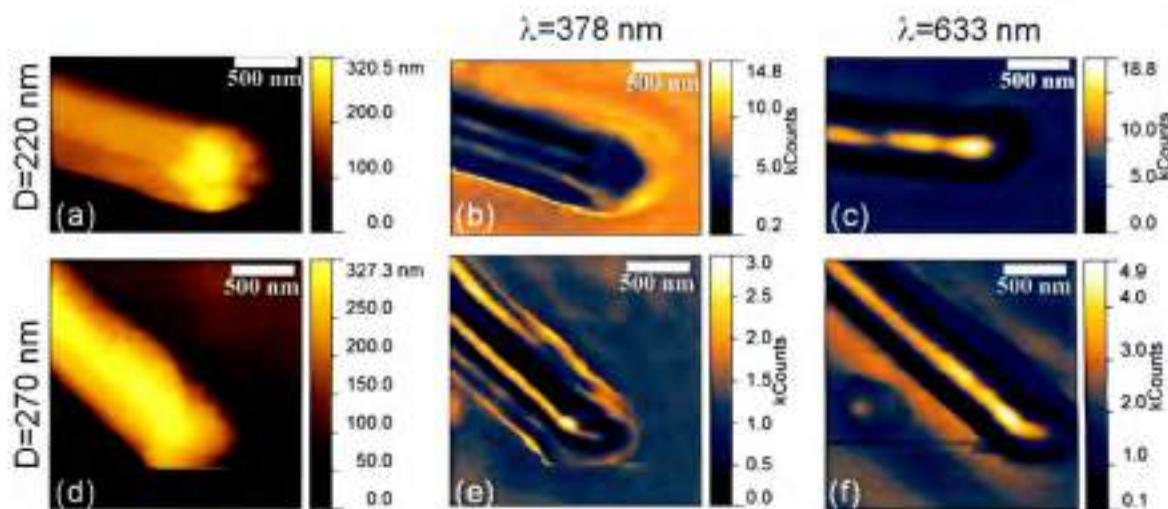


Figura 8.1 . Imágenes topográficas de un nanoalambre de ZnO único con diámetros de 220 nm (a) y 270 nm (d), depositados sobre un sustrato de zafiro. Imágenes de *campo cercano* (SNOM) correspondiente al modo transmisión colección para la excitación láser en el ultravioleta a 378 nm (b) y (c) y en el visible a 633 nm (e) y (f). El tamaño de las imágenes es aproximadamente $2 \times 2 \mu\text{m}$.

8.3 Reconstrucción de la punta de prueba utilizando información topográfica

Para realizar un análisis comparativo entre los resultados obtenidos en las mediciones SNOM y los cálculos realizados con el método DDA, es preciso el estudio en detalle de los perfiles de topografía transversales en los nanoalambres, como es ejemplificado en la **figura 8.2**. Teniendo en cuenta los efectos de convolución de la punta SNOM, se puede obtener información importante no solo respecto al alambre, sino también respecto a la propia sonda (punta). El diámetro D , como se indica en la figura, está directamente dado por la altura en los perfiles de topografía de los nanoalambres. El segmento \overline{cd} en la **figura 8.2** es aproximadamente determinado por la parte plana superior del perfil topográfico, esto corresponde al trayecto de la punta cuando realiza un barrido a una distancia constante de la faceta superior del nanoalambre. La longitud de este segmento debería coincidir con la suma de $L + B$ es decir, la longitud de la faceta superior del alambre hexagonal más el ancho de la punta de prueba. Donde L es proporcional al diámetro D a partir de la relación geométrica

$L = D/\sqrt{3}$ y B es el tamaño lateral de la punta. Finalmente los segmentos \overline{ab} y \overline{ef} corresponden a las regiones donde la punta de prueba interactúa lateralmente con el alambre y brinda información sobre los ángulos que forman la punta en sus lados (cuanto más aguda termine la punta de prueba, más verticales serán estos segmentos). La pendiente de estos segmentos forma ángulos de entre 30° y 40° con respecto a la vertical, lo cual está en concordancia con los ángulos en puntas comerciales. Utilizando esta información, se puede realizar la reconstrucción de la punta con las dimensiones y ángulos correspondientes (extremo superior derecho en la **figura 8.2**).

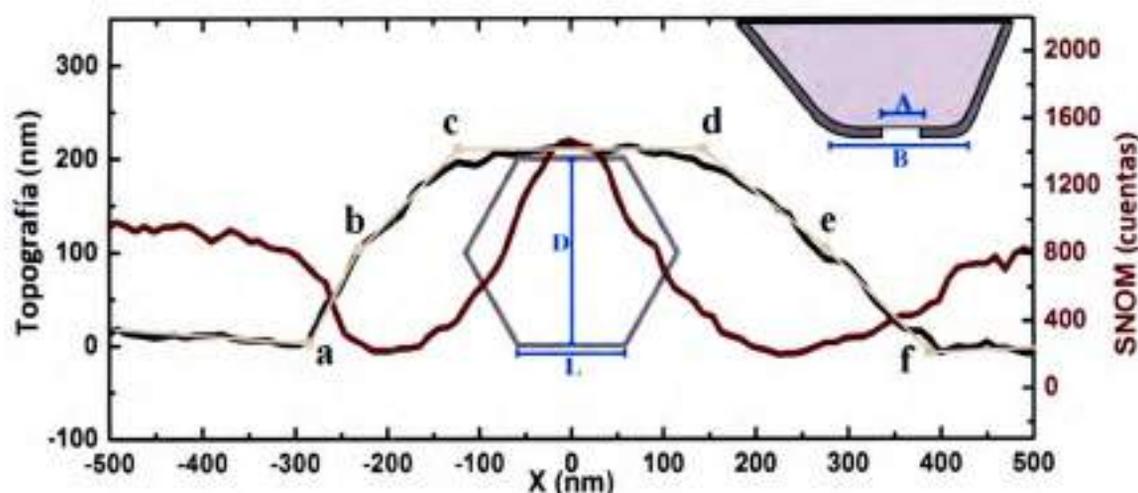


Figura 8.2 . Perfil topográfico y la correspondiente medición SNOM perpendicular a un nanoalambre de ZnO. La curva topográfica construida a partir de segmentos a-b-c-d-e-f, es utilizada para una reconstrucción realista de la punta utilizada para tomar las imágenes SNOM. D y L son el diámetro y la longitud de cada cara del alambre representado por el hexágono. Por otra parte B y A corresponden al tamaño y a la apertura de la punta de prueba del extremo superior derecho de la figura.

8.4 Modelado electrodinámico: imágenes SNOM simuladas, asignación de modos de cavidad

En búsqueda de una mayor comprensión de los resultados experimentales expuestos en la **sección 8.3**, se realizaron simulaciones electrodinámicas utilizando la aproximación de los dipolos discretos (ver sección aproximación de dipolos discretos en **capítulo 2**).

Las simulaciones DDA fueron realizadas para alambres de dos diámetros diferentes 220 y 295 nm y 2 y 2,5 μm de largo, respectivamente. El sustrato que soporta los alambres fue de zafiro de $1,6 \times 2,3 \mu\text{m}^2$ para el alambre chico y $2,1 \times 3,0 \mu\text{m}^2$ para el grande. Siendo su espesor de 24 y 32 nm, respectivamente. En la superficie del sustrato se encuentra una capa de ZnO de 7 nm de espesor. Para el cálculo en ambos casos se utilizaron alrededor de 1×10^6 dipolos para la descripción del "target" (alambre + sustrato), de los cuales 4×10^5 pertenecen al alambre y los restantes al sustrato. Las distancias interdipolo utilizadas para obtener una buena convergencia fueron 5,9 y 7,8 nm. En este tipo de experimentos, la iluminación proviene de abajo y atraviesa el sustrato en forma de una onda plana monocromática y la polarización es perpendicular o paralela, al eje mayor del alambre. Los valores de las longitudes de onda son coincidentes con las utilizadas experimentalmente. Los parámetros ópticos del material: su índice de refracción $n(\omega)$ y el coeficiente de extinción $\kappa(\omega)$ para el zafiro y los componentes perpendicular y paralelo al eje hexagonal del tensor correspondiente a la fase wurtzita del ZnO, fueron extraídos de literatura en el rango ultravioleta^{36,37} y en el visible.³⁸

8.4.1 Efecto del tamaño del alambre

Primero se analizan los resultados obtenidos por los cálculos a longitud de onda constante (378 nm) en función de la variación de tamaño. Los mismos son presentados en la **figura 8.3** para los diámetros de alambres de las mediciones SNOM mostrados en la **figura 8.1**. En los cálculos, se utilizó un alambre de mayor diámetro. 295 nm en lugar de 270 nm, debido al buen acuerdo cualitativo con los experimentos. A esta longitud de onda, la estructura de las imágenes SNOM exhiben una clara dependencia con el tamaño del alambre, debido posiblemente a que esta energía, el alambre está en resonancia con la transición excitónica del "band gap" fundamental, produciendo una fuerte absorción de luz y anisotropía en las propiedades dieléctricas. En la **figura 8.3a** y

d se muestran cortes transversales de los alambres y la distribución de incrementos de campo eléctrico, tanto en el interior como en el exterior de estos. Los incrementos del campo eléctrico se han graficado en escala logarítmica, y han sido calculados en base al cuadrado del módulo del campo eléctrico, dividido la intensidad del campo eléctrico incidente, teniendo en cuenta las dos polarizaciones incidentes. De los resultados expuestos en las **figuras 8.3 a y d** se puede inferir que los alambres de mayor tamaño tienen la capacidad de contener modos de mayor orden en su interior, resultando en una mayor cantidad de lóbulos y nodos en la dirección vertical, comparado con los encontrados para el alambre más pequeño (cuatro nodos en el alambre grande y tres en el pequeño). La diferencia entre los modos que soportan cada uno de los alambres parece tener un gran impacto en las distribuciones medidas a partir del SNOM. Se observa una marcada asimetría en la distribución de incrementos en la dirección de la luz incidente, siendo totalmente asimétrica para alambres con diámetros inferiores a los 50 nm. Puede observarse además, que la presencia de un sustrato transparente influye en el grado de confinamiento del modo óptico, que conduce a una pequeña pérdida de campo electromagnético en el interior del sustrato.

Para realizar una mejor comparación entre los experimentos y los cálculos, se consideraron los datos de los cálculos inicialmente realizados para el modelado de perfiles SNOM teóricos, estimado una punta con una apertura hipotética de $40 \times 40 \text{ nm}^2$ que se desplaza a lo largo de los perfiles topográficos experimentales. En este caso los incrementos del campo son graficados en escala lineal. En la **figura 8.3b y e** están representadas las imágenes SNOM *simuladas* utilizando la información anteriormente descrita. Estas representan el equivalente teórico de las imágenes de la **figura 8.1b y e**. El acuerdo cualitativo entre imágenes de campo cercano medidas y simuladas es satisfactorio.

A 378 nm y debido a la fuerte absorción del material, se forma un modo de cavidad confinado en el alambre el cual alcanza incrementos de un factor mayor a 2 lo cual trae implicancias por ejemplo, en el posible uso de estos sistemas como sensores moleculares. Los paneles (c) y (f) de la **figura 8.3** muestran un típico perfil perpendicular al alambre de los valores medidos y los calculados. En los perfiles se puede observar que las principales características de las distribuciones experimentales de campo son reproducidas por los valores calculados. Hay algunas diferencias en la

posición de los máximos y en su intensidad relativa, lo que puede atribuirse a la incerteza de los parámetros ópticos de este material para este rango de energías cercanas a las del "band gap". Además, es probable que los parámetros del material masivo de literatura difieran de los reales en el material nanoestructurado. A pesar de estas limitaciones las simulaciones han permitido desentrañar el origen de las distribuciones de intensidades observadas en las mediciones SNOM.

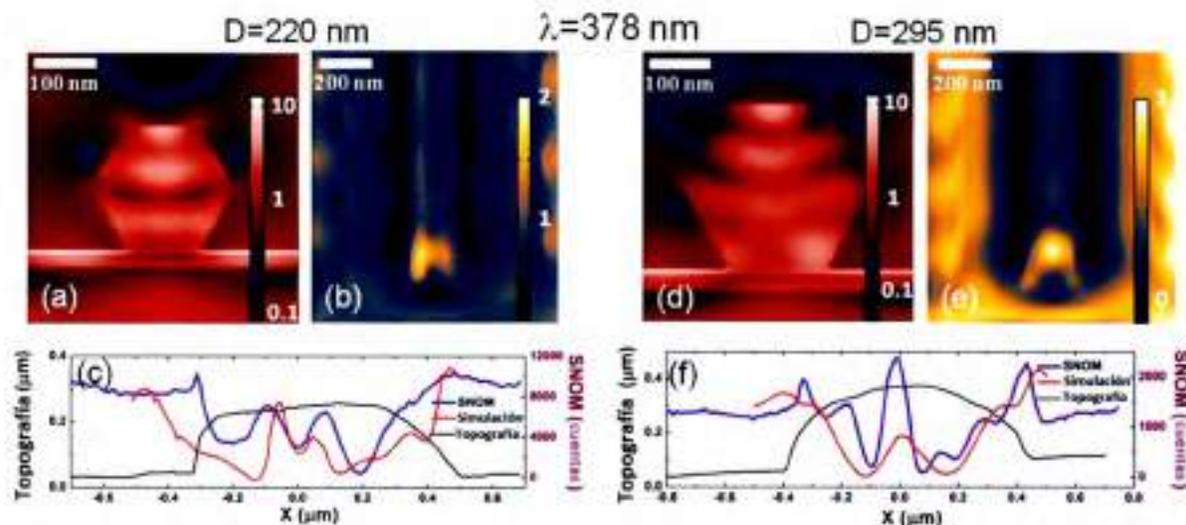


Figura 8.3 . Cálculos electrodinámicos para nanoalambres de ZnO de diferente tamaño. (a) y (d) secciones transversales de los nanoalambres de ZnO mostrando la distribución de incrementos del campo electromagnético (graficado en escala logarítmica), calculado utilizando el método de DDA, considerando alambres de ZnO de 220 y 295 nm de diámetro, respectivamente. Ambos soportados en sustratos de zafiro, para excitación a 378 nm. En los paneles (b) y (e) se muestran imágenes SNOM simuladas mediante la integración el campo electromagnético debido a una apertura teórica, a lo largo de los perfiles topográficos medidos en SNOM. En (c) y (f) se muestran perfiles topográficos, SNOM y SNOM simulado para una perfil característico.

8.4.2 Efecto de la longitud de onda de iluminación

Por último se discuten los resultados DDA respecto a la dependencia con la longitud de onda dentro del intervalo de transparencia del material. En la figura 4 se

muestran secciones transversales, imágenes SNOM simuladas y los perfiles comparativos para el caso del alambre de menor tamaño cuando incide radiación a dos longitudes de onda en el rojo y en el infrarrojo. Lo primero que se destaca es que el modo para toda la zona de transparencia del material es esencialmente el mismo, un lóbulo ubicado por debajo de la faceta superior del hexágono y un nodo en la base de este. La proyección de este modo hacia el exterior es una consecuencia de la transparencia del material a estas longitudes de onda y genera incrementos del orden de 3 veces el campo en una amplia región por encima de la cara superior del hexágono. Como puede observarse en la **figura 8.4b** y **e**, la distribución del campo cercano no es uniforme a lo largo del eje mayor del alambre sino que hay una especie de modulación a lo largo de este que depende de la longitud de onda incidente. Los perfiles mostrados en los paneles (c) y (f) demuestran que el acuerdo teórico experimental es excelente en esta zona del espectro.

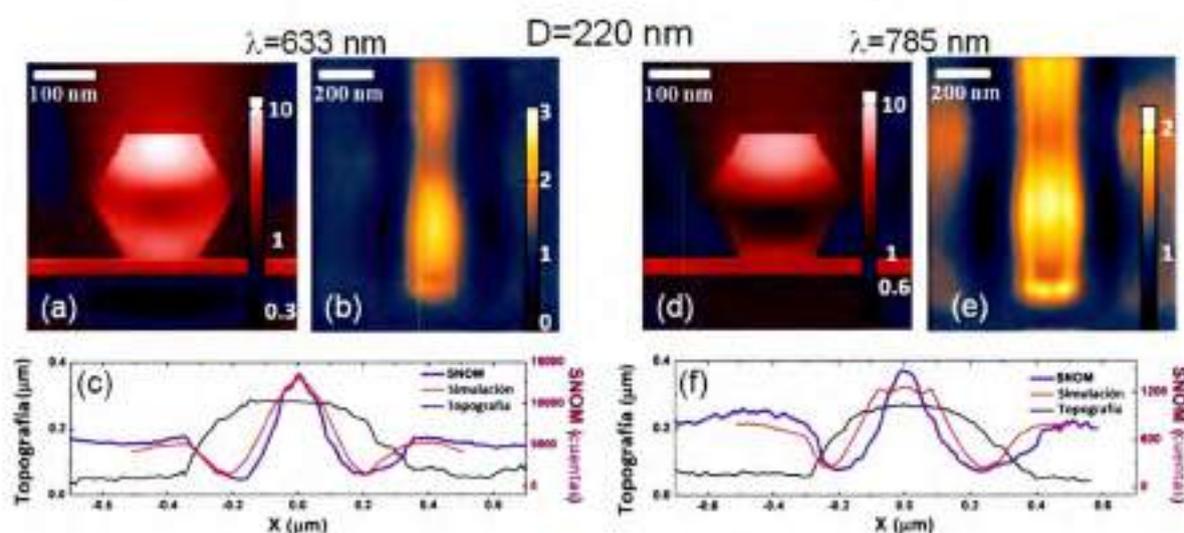


Figura 8.4 . Cálculos electrodinámicos para nanoalambres de ZnO a diferentes λ_{exc} . (a) y (d) secciones transversales de los nanoalambres de ZnO mostrando la distribución de incrementos del campo electromagnético (graficado en escala logarítmica), calculado utilizando el método de DDA. Se consideraron alambres de ZnO de 220 nm de diámetro, ambos soportados en sustratos de zafiro, para excitación a 633 y 785 nm. En los paneles (b) y (e) se muestran imágenes SNOM simuladas mediante la integración el campo electromagnético debido a una apertura teórica, a lo largo de los perfiles topográficos medidos en SNOM. En (c) y (f) se muestran perfiles topográficos, SNOM y SNOM simulado para un perfil característico.

Para el rojo (633 nm) el modelado no sólo reproduce la posición y el ancho de la banda central, sino incluso la relación de intensidades de ésta con respecto a la medida para los alrededores del alambre. En el caso de los cálculos para 785 nm, se observan 2 bandas satélite la cuales no son observadas experimentalmente, coinciden con los bordes de la cara superior del hexágono, además están asociadas a la incidencia del vector campo eléctrico perpendicular al eje del alambre.

8.5 Conclusiones

Utilizando SNOM se ha logrado obtener un mapa del campo cercano de los modos de cavidad, confinados en alambres de ZnO con alta resolución espacial. Diferencias importantes se han encontrado entre las distribuciones, las que dependen del tamaño de alambre, la longitud de onda del láser incidente, la polarización, etc. Los cálculos electrodinámicos de la distribución espacial de los campos electromagnéticos en alambres hexagonales utilizando la aproximación de dipolos discretos, proveen una herramienta útil en la interpretación de los resultados experimentales. Por ejemplo, es posible encontrar incrementos de campo electromagnético en las cercanías de los nanoalambres y la disposición de éste dependerá en gran medida del tamaño y la frecuencia de la luz incidente. Por otra parte, la polarización y la dirección de propagación de la radiación incidente jugarán un importante rol. También es importante si el sustrato en el que el alambre está soportado, es transparente u opaco. Se logró un acuerdo cualitativo excelente entre la teoría y los experimentos validándose mutuamente las mediciones SNOM y los cálculos con DDA. En algunos casos el acuerdo teórico experimental llega al límite de ser cuantitativo, como en el caso de 633 nm, mostrando que la combinación entre estas técnicas provee una herramienta muy importante para los sistemas nano y microestructurados. El nivel de detalle logrado por este estudio permite avanzar hacia el diseño de componentes optoelectrónicos de una manera racional. Por otra parte, estas técnicas no se restringen al caso del ZnO u otros materiales dieléctricos, sino también pueden ser extendidas a otros campos como las estructuras plasmónicas.

8.6 Referencias

1. A. B. Djuricic, Y. H. Leung, *Small*, 2006, 2, 944-961.
2. H. J. Fan, P. Werner, M. Zacharias, *Small*, 2006, 2, 700-717.
3. C. Czekalla, T. Nobis, A. Rahm, B. Cao, J. Zúñiga-Pérez, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, M. Lorenz, M. Grundmann, *Phys. Status Solidi B*, 2010, 247, 1282-1293, y referencias.
4. Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoc., *J. Appl. Phys.*, 2005, 98,041301.
5. J. C. Johnson, H. Yan, R. D. Schaller, L. H. Haber, R. J. Saykally, P. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 11387-11390.
6. T. Nobis, E. M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, M. Grundmann, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93, 103903.
7. I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, 69, 245401.
8. L. K. Van Vugt, S. Rühle, P. Ravindran, H. C. Gerritsen, L. Kuipers, D. Vanmaekelbergh, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97, 147401.
9. S. Rühle, L. K. van Vugt, H.-Y. Li, N. A. Keizer, L. Kuipers, D. Vanmaekelbergh, *Nano Lett.*, 2008, 8, 119-123.
10. L. K. Van Vugt, B. Zhang, B. Piccione, A. A. Spector, R. Agarwal, *Nano Lett.*, 2009, 9, 1684-1688.
11. J. C. Johnson, H. Yan, P. Yang and R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 8816-8828.
12. C. Czekalla, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, B. Cao, M. Lorenz, M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 241102.
13. H.-Y. Li, S. Rühle, R. Khedoe, A. F. Koenderink, D. Vanmaekelbergh, *Nano Lett.*, 2009, 9, 3515-3520.
14. J. C. Johnson, H. Yan, R. D. Schaller, P. B. Petersen, P. Yang, R. J. Saykally, *Nano Lett.*, 2002, 2, 279-283.

15. S. Börner, C. E. Rüter, T. Voss, D. Kip and W. Schade, *Phys. Status Solidi A*, 2007, 204, 3487-3495.
16. T. Chen, G. Z. Xing, Z. Zhang, H. Y. Chen and T. Wu, *Nanotechnology*, 2008, 19, 435711.
17. M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. J. Saykally, P. Yang, *Nat. Mater.*, 2005, 4, 455-459.
18. M. Law, D. J. Sirbuly, J. C. Johnson, J. Goldberger, R. J. Saykally, P. Yang, *Science*, 2004, 305, 1269-1273.
19. T. Nobis, E. M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, M. Grundmann, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93, 103903.
20. S. K. Donthu, Z. Pan, G. S. Shekhawat, V. P. Dravid, B. Balakrishnan, S. Tripathy, *J. Appl. Phys.*, 2005, 98, 024304.
21. T. Voss, G. T. Svacha, E. Mazur, S. Müller, C. Ronning, D. Konjhdzic and F. Marlow, *Nano Lett.*, 2007, 7, 3675-3680.
22. Z. Zhang, H. Yuan, Y. Gao, J. Wang, D. Liu, J. Shen, L. Liu, W. Zhou, X. Zhu, Y. Zhao and L. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 153116.
23. B. Piccione, L. K. van Vugt, R. Agarwal, *Nano Lett.*, 2010, 10, 2251-2256.
24. F. Güell, J. O. Ossó, A. R. Goñi, A. Cornet, J. R. Morante, *Superlattices Microstruct.*, 2009, 45, 271-276.
25. F. Güell, J. O. Ossó, A. R. Goñi, A. Cornet, J. R. Morante, *Nanotechnology*, 2009, 20, 315701.
26. A. V. Maslov, C. Z. Ning, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83, 1237-1239.
27. J. Wiersig, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2003, 67, 023807.
28. K. L. Kelly, E. A. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 668-677.
29. R. Encina and E. A. Coronado, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 16796-16801.

30. M. Rang, A. C. Jones, F. Zhou, Z.-Y. Li, B. J. Wiley, Y. Xia, M. B. Raschke, *Nano Lett.*, 2008, 8, 3357-3363.
31. E. R. Encina, E. M. Perassi, E. A. Coronado, *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 4489-4497.
32. E. M. Perassi, J. C. Hernandez-Garrido, M. S. Moreno, E. R. Encina, E. A. Coronado, P. A. Midgley, *Nano Lett.*, 2010, 10, 2097-2104.
33. E. M. Purcell, C. R. Pennypacker, *Astrophys. J.*, 1973, 186, 705-714.
34. B. T. Draine, *Astrophys. J.*, 1988, 333, 848-872.
35. Handbook of Optics (Volume IV), ed. M. Bass, McGraw-Hill, New York, 3rd edn, 2009.
36. M.-I. Kang, S. W. Kim, Y.-G. Kim, J.-W. Ryu, *J. Korean Phys. Soc.*, 2010, 57, 389-394.
37. R. Schmidt-Grund, P. Kühne, C. Czekalla, D. Schumacher, C. Sturm, M. Grundmann, *Thin Solid Films*, 2011, 519, 2777-2781.
38. K. Postava, H. Sueki, M. Aoyama, T. Yamaguchi, Ch. Ino, Y. Igasaki, M. Horie, *J. Appl. Phys.*, 2000, 87, 7820-7824.

9.1 *Conclusiones generales*

9.2 *Perspectivas*

9.3 *Trabajos publicados y
manuscritos en preparación*

Capítulo 9

Conclusiones Generales

9.1 Conclusiones Generales

En el presente trabajo de tesis doctoral se realizaron estudios teóricos y experimentales de las propiedades fisicoquímicas en general y ópticas en particular que surgen al cambiar la morfología, forma, tamaño y medio ambiente químico de NPs metálicas. Como así también de los cambios que surgen al interaccionar las NPs en agregados 1D, 2D ó 3D en solución o nanoestructuras sobre sustratos sólidos. Para los diferentes sistemas se analizaron los factores que determinan el incremento de las señales Raman de diferentes moléculas sondas, para los diferentes sistemas.

Para obtener las NPs y nanoestructuras se emplearon una gran variedad de métodos sintéticos, algunos descritos previamente en la literatura y otros desarrollados durante la presente tesis. De esta manera se logró fabricar materiales nanodimensionados con alta reproducibilidad, control del tamaño, forma y funcionalización superficial. Se realizó la modificación superficial de las NPs mediante la formación de corazas de diferentes materiales, obteniendo nanoestructuras núcleo-coraza, con control del espesor de la coraza y sus características estructurales. También se generaron nanoagregados mediante la interacción entre las NPs por puentes moleculares en dispersiones coloidales. La geometría de los agregados de NPs obtenidos depende de las condiciones experimentales en las que fue llevada a cabo la agregación.

Dada las particularidades de los sistemas nanodimensionados que se han abordado, para realizar la caracterización, fue necesaria la utilización de múltiples técnicas espectroscópicas y microscópicas. Algunas de estas técnicas se encuentran en el estado del arte como lo son la tomografía electrónica y la microscopía óptica de campo cercano (SNOM). Del mismo modo para el modelado de los sistemas estudiados se utilizaron teorías con diferente grado de complejidad y metodologías computacionales, métodos analíticos como la teoría de Mie, y numéricos como DDA.

Para partículas esféricas de Au se determinó que un factor importante que afecta en forma significativa la posición de la resonancia plasmónica es la presencia de

nanorugosidades en la superficie de las NPs, el desplazamiento en las energías de resonancia es dependiente del número de rugosidades y de su tamaño

Otra manera de modificar las propiedades ópticas de las NPs esféricas fue modificando la superficie mediante la formación de corazas de diferentes materiales. Para nanoestructuras Au@Ag, el máximo del espectro de extinción se desplaza hacia energías mayores respecto a la NP de Au. Mediante la reconstrucción de la morfología 3D de NPs utilizando tomografía electrónica combinado con cálculos electrodinámicos utilizando DDA, se logró realizar un análisis detallado de sus propiedades ópticas. Para NPs de Au de (aprox. 20 nm) de geometría cuasi-esférica respecto a Au@Ag, la distribución de campo cercano a la longitud de onda del máximo de la resonancia no se modifica pero si cambia la intensidad y la extensión espacial, es mayor para Au@Ag. Por lo tanto las nanoestructuras Au@Ag tienen una mejor performance de incremento de señales espectroscópicas.

En relación a la síntesis de NPs anisotrópicas, se desarrollo un protocolo para producir un crecimiento paulatino de semillas de Au, generadas mediante reducción por borohidruro. Al utilizar estas semillas en el método del sembrado, la morfología de las NPs obtenidas es dependiente del tamaño de las semillas utilizadas como "molde". Cuando semillas pequeñas son utilizadas las NPs obtenidas son elongadas y a medida que las semillas utilizadas tienen mayor tamaño, la relación entre los ejes de las NPs obtenidas disminuye, obteniendo para semillas grandes, NPs de formas irregulares y sección cuasi-esférica. La morfología 3D de las NPs resultantes fue determinada mediante el modelado electrodinámico de los espectros de extinción utilizando DDA con los parámetros morfológicos dados por las dimensiones obtenidas mediante el promediado de las NPs observadas en las imágenes TEM. Como corolario de este estudio sistemático se elaboró un diagrama de morfologías de las NPs obtenidas en función del tamaño de las semillas.

La formación de una coraza de un material aislante sobre las nanovarillas, produce un cambio espectral leve que se debe al cambio en la constante dieléctrica del entorno de la partícula metálica. En este sentido, se desarrolló un método óptico para determinar el grado de la porosidad en nanovarillas recubiertas por SiO₂. Con este fin se realizaron cálculos de modelado de la respuesta espectral de nanovarillas de Au

recubiertas por corazas de diferentes constantes dieléctricas y se compararon las longitudes de onda del máximo de extinción calculado con respecto al máximo experimental. Finalmente utilizando teorías de medio efectivo se determinó la composición de las corazas. Mediante diferentes experimentos se demostró el potencial de estas estructuras núcleo plasmónico con una coraza dieléctrica porosa, para tanto en la detección de moléculas como en la detección de cambios en el medio dieléctrico del solvente.

En el estudio de los nanoagregados por puentes moleculares el cambio en las propiedades ópticas es drástico debido al acoplamiento entre las NPs. En términos generales se observó un corrimiento del máximo de extinción a longitudes de onda mayores a medida que los agregados aumentan su tamaño. La λ_{max} de la banda de acoplamiento plasmónico es dependiente del tamaño de las NPs y de la distancia interpartícula. Durante el proceso de agregación se observa un fuerte incremento de las señales Raman de los puentes moleculares. Este aumento es claramente dependiente del tamaño de las NPs y del tamaño y estructura de los agregados. Para NPs de gran tamaño (>50 nm), los dímeros producen el mayor incremento de la señal mientras que para partículas más pequeñas el incremento máximo lo producen agregados con mayor número de NPs. La correlación entre los resultados experimentales y los cálculos teóricos requirió la inclusión en el modelo teórico de promedios angulares, distancias interpartícula variables, vacancias en la estructura, etc.

En relación a las nanoestructuras soportadas sobre sustratos sólidos, se encontró que el proceso de agregación de NPs en sustratos de silicio, está favorecida para los sustratos de menor rugosidad llegando a 37% del área geométrica ocupada por NPs. Las NPs soportadas forman agregados 2D, capaces de incrementar las señales Raman de analitos. Por otra parte, combinando cálculos electrodinámicos con imágenes de campo cercano mediante SNOM se logró determinar los modos de cavidad excitados en nanoalambres de ZnO y su dependencia respecto a la longitud de onda de excitación y al tamaño del nanoalambre.

En conjunto, los estudios realizados en el trabajo de tesis, representan un aporte al avance en el entendimiento de los fenómenos plasmónicos, en particular y de las propiedades de las nanoestructuras en general.

9.2 *Perspectivas*

Dado que se demostró el importante rol que juega el tiempo de envejecimiento de las semillas en la morfología final de las NPs cuando son crecidas en baños metaestables de crecimiento, un estudio donde se caracterice la morfología de las semillas iniciales en forma detallada mediante por ejemplo, tomografía electrónica y determinando en forma simultánea la evolución de sus características morfológicas en el tiempo, permitirá determinar los factores microscópicos que determinan el crecimiento anisotrópico de las semillas.

Respecto a las partículas núcleo metálico-coraza de sílica, se abren varias perspectivas para aplicaciones analíticas de estas estructuras como para futuras investigaciones que incluyan estas estructuras como bloques estructurados para utilizar los poros como nanoreactores y monitorear mediante SERS los procesos reactivos.

En los nanoagregados se encontró que aunque el comportamiento SERS es complejo, se puede encontrar un intervalo de longitudes de onda donde la respuesta SERS se hace independiente del número de esferas en este. Esta propiedad permitirá la utilización de estos nanoagregados como sustratos sensibles y reproducibles en dispersiones coloidales, para aplicaciones como sensores SERS.

9.3 *Trabajos publicados y manuscritos en preparación*

Parte de los resultados de esta tesis han sido objeto de las siguientes publicaciones:

- “Exploring the benefits of HAADF-STEM electron tomography studies over Au@Ag Core-Shell nanostructures”. J. C. Hernández-Garrido, M. S. Moreno, C. Ducati, L. A. Pérez, P. A. Midgley, E. A. Coronado. *Nanoscale*, 2014, 6, 12696 (7 páginas) (2013IF 6,739). DOI: 10.1039/C4NR03017F.

- **“The Important Role Played by Cluster Size in the SERS Response of Ag and Au Aggregates”**. J. C. Fraire, L. A. Pérez, E. A. Coronado. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 23090 (18 páginas) (2013IF 4,835). DOI: 10.1021/jp3123709.
- **“Chemical and Electrochemical oxidation of Silicon Surfaces functionalized with APTES: The Role of Surface Roughness in the AuNPs Anchoring Kinetics”** J. Klug, L. A. Pérez, E. A. Coronado, G. I. Laconi. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 11317 (11 páginas) (2013IF 4,835). DOI: 10.1021/jp212613f.
- **“Retrieving the spatial distribution of cavity modes in dielectric resonators by near-field imaging and electrodynamic simulations”** A. R. Goñi, F. Güell, L. A. Pérez, J. López Vidrier, J. O. Ossó, E. A. Coronado, J. R. Morante. *Nanoscale*, 2012, 4, 1620 (7 páginas) (2013IF 6,739). DOI: 10.1039/C2NR11693F.

En la actualidad los siguientes manuscritos, correspondientes a los resultados de los capítulos 3, 5 y 6, se encuentran en preparación:

- **“The critical role of the aging time of seeds in gold nanoparticle synthesis”**. L. A. Pérez, E. A. Coronado.
- **“Synthesis and optical properties of gold nanorod core-mesoporous silica shell nanoparticles”**. L. A. Pérez, E. A. Coronado.
- **“A 3D model for calculating the SERS response in nanoparticle aggregates”** L. A. Pérez, A. R. Goñi, E. A. Coronado.

Además las colaboraciones realizadas durante el periodo del doctorado dieron como fruto los siguientes trabajos publicados:

- **“Rational design of novel dimeric plasmonic nanostructures for biomolecular detection: Interplay between theory and experiments”** J. C. Fraire, L. A. Pérez, E. A. Coronado. *ACS Nano*, 2012, 6, 3441 (12 páginas) (2013IF 12,033). DOI: 10.1021/nn300474p.
- **“PVP-stabilized palladium nanoparticles electrochemically obtained as effective catalysts in aqueous medium Suzuki-Miyaura reaction”** P. M. Uberman, L. A. Pérez, G. I. Lacconi, S. E. Martín. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 363-364, 245 (9 páginas) (2013IF 3,679). DOI: 10.1016/j.molcata.2012.06.016.
- **“Electrochemical synthesis of palladium nanoparticles in PVP solutions and their catalytic activity in Suzuki and Heck reactions in aqueous medium”** P. M. Uberman, L. A. Pérez, S. E. Martín, G. I. Lacconi. *RSC Advances*, 2014, 4, 12330 (12 páginas) (2013IF 3,708). DOI: 10.1039/C3RA47854H.
- **“One-step/one-pot decoration of oxide microparticles with silver nanoparticles”** M. A. Macchione, O. A. Douglas-Gallardo, L. A. Pérez, N. Passarelli, R. Moiraghi, A. Spitale, D. Bahena, F. Y. Oliva, M. M. Mariscal, M. José-Yacaman, E. A. Coronado, V. A. Macagno, M. A. Pérez. *J. Colloid Interface Sci.*, 2014, 428, 32 (4 páginas) (2013IF 3,552). DOI: 10.1016/j.jcis.2014.04.039.
- **“Plasmonic Interactions: From Molecular Plasmonics and Fano Resonances to Ferroplasmons”** N. Passarelli, L. A. Pérez, E. A. Coronado. *ACS Nano*, 2014, 8, 9723 (6 páginas) (2013IF 12,033). DOI: 10.1021/nn505145v.